

SÉRIE A, N°

N° D'ORDRE :

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

GÉRARD MONDAIN MONVAL

1ère THESE - « *Contribution à l'étude de la formation de l'acétylène à haute température.* »

2ème THESE - PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 Avril 1966 devant la Commission d'examen.

MM. P. LAFFITTE *Président*

J. AMIEL

M. SERVIGNE

} *Examineurs*

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

GÉRARD MONDAIN MONVAL

1^{ère} THESE - « *Contribution à l'étude de la formation de l'acétylène à haute température* ».

2^{ème} THESE - PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 Avril 1966 devant la Commission d'examen.

MM. P. LAFFITTE *Président*

J. AMIEL
M. SERVIGNE } *Examineurs*



FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

PROFESSEURS

DOYEN : M. ZAMANSKY

PRENANT	T Anatomie et Histologie comparée	DESTOUCHES	T Théorie physique
GRASSE	T Evolution des êtres organisés	AMIEL	T Chimie générale
PREVOST	T Chimie organique	HOCART	T Minéralogie et cristallographie
WYART	T Minéralogie et cristallographie	J.P. MATHIEU	T Physique optique
TEISSIER	T Zoologie	COUTEAUX	T Cytologie
AUGER	T Physique quantique et relativité	CHOQUET	T Théorie des fonctions & topologie
MONNIER	T Physiologie générale	FELDMANN	T Biologie végétale marine
PIVETEAU	T Paléontologie	JOST	T Physiologie comparée
ROCARD	T Physique E.N.S.	FORTET	T Calcul des probabilités & physiques mathématiques
CARTAN	T Mathématiques E.N.S.	SCHWARTZ	T Calcul différentiel & intégral
LAFITTE	T Chimie générale	CHOUARD	T Physiologie végétale
N...	T Géométrie supérieure	MALAVARD	T Aviation (technique aéronaut.)
COULOMB	T Physique du globe	BRELOT	T Analyse supérieure
Mlle COUSIN	T Biologie animale (SPCN)	NORMANT	T Synthèse organique
CHRETIEN	T Chimie minérale	BENARD	T Chimie appliquée
BOCQUET	T Zoologie	DUGUE	T Statistique mathématique
KASTLER	T Physique E.N.S.	SOULAIRAC	T Psychophysiologie
EPHRUSSI	T Génétique	ULRICH	T Physiologie végétale appliquée
GAUTHERET	T Biologie végétale (CPEM)	KIRRMANN	T Théories chimiques
LUCAS R.	Recherches physiques	CHADEFAUD	T Botanique
THOMAS A.	T Biologie cellulaire	Mlle LE BRETON	T Physiologie de la nutrition
MORAND	T Physique enseignement	LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie
SOLEILLET	T Physique (CPEM)	DEVILLERS	T Anatomie & histologie comparées
FORTIER	T Mécanique expérimentales des fluides	EHRESMANN	T Topologie algébrique
DRACH	T Zoologie	FRANCON	T Physique (SPCN)
QUENEY	T Météorologie & dynamique de l'atmosphère	GLANGEAUD	T Géographie physique, géologie dynamique
GALLIEN	T Embryologie	DODEMENT	T Mathématique (MGP)
EICHORN	T Botanique	PISOT	T Technique mathématique de la physique
DE CUGNAC	T Biologie végétale (SPCN)	ROCH	T Géologie
Mlle CAUCHOIS	T Chimie physique	SCHATZMANN	T Astrophysique
THELLIER	T Physique du globe	TERMIER	T Géologie générale
PONCIN	T Mécanique générale	ZAMANSKY	T Mathématiques générales
DUBREIL	T Arithmétique & théorie des nombres	LENNUIER	T Physique (MGP)
QUELET	T Chimie organique	ROUTHIER	T Géologie appliquée
CAGNIARD	T Géophysique appliquée	Mme TONNELAT	T Physique théorique
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire	DIXMIER	T Mathématiques (MPC)
CUVILLIER	T Micropaléontologie	SOUCHAY	T Chimie générale
JUNG	T Géologie	AIGRAIN	T Electrotechnique
TRILLAT	T Microscopie & diffraction électronique	BRUSSET	T Chimie systématique
WIEMANN	T Chimie organique & structurale	LEVY	T Phys. théor. des hautes énergies
VASSY	T Physique de l'atmosphère		

Mme CHAIX	T Chimie biologique	HELLER	T Physiologie végétale
Mme HUREL PY	T Biologie végétale (CPEM)	TORTRAT	T Calcul des probabilités
PANNETIER	T Chimie générale I	CAILLEUX	T Géologie (SPCN)
BRUN	T Mécanique des fluides I	MAGNAN	Physique électricité
Mme DUBREIL	T Mathématiques (Agrégation)	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire
Mme LELONG	T Mathématiques II (ENS)	Melle FOURCROY	Biologie végétale (SPCN)
BELLAIR	T Géologie (SPCN)	Mme CHOQUET BRUHAT	Mécanique analytique & mécanique céleste
COTTE	T Physique électricité	Melle VEIL	T Physiologie générale
DUBOIS J.E.	T Chimie organique physique	LWOFF	T Microbiologie
LAMOTTE	T Zoologie (ENS)	SIESTRUNCK	T Mécanique physique & expér.
OLMER	T Energétique générale	CABANNES	T Mécanique générale
GAUTHIER	T Mécanique appliquée	CAIRE	T Géographie physique & géologie dynamique
BARCHEWITZ	T Chimie physique	COMOLET	Mécanique des fluides
BROSSEL	T Physique atomique	DELLOUE	T Physique de l'exosphère
BUSET	T Physiologie comparée	HOUILLOIN	Biologie animale (CPEM)
CAMUS	T Physiologie végétale	OLIVIER	Anthropologie
CURIEN	T Minéralogie & cristallographie	SAMUEL	T Mathématiques (ENS Jeunes filles)
POSSOMPES	T Zoologie	THIRY	T Mécanique céleste
PULLMANN	T Chimie quantique	ABELES	T Physique (SPCN)
TEILLAC	T Physique nucléaire & radio-activité	AMAT	T Thermodynamique
VILLE	T Econométrie	AUBOIN	T Géologie
WILLEMART	T Chimie (CPEM)	Mme BENOIT-GUEUTAL	T Physique nucléaire & radioactivité
FREYMANN	T Recherches physiques	BOUGIS	Biologie végétale marine
ROLLET	T Chimie minérale		Villefranche s/Mer
Melle JOSIEN	T Chimie (SPCN)	RIGAUDY	T Chimie (SPCN)
CHEVALLEY	T Géométrie algébrique & théor. des groupes	COLLONGUES	Chimie (CPEM)
GERMAIN	T Mécanique théor. des fluides	DUBERT	Biochimie
LUCAS G.	T Géologie	NOZIERES	Physique générale
ALLARD	T Chimie physique	CADIOT	Chimie organique
BERTHELOT	T Physique des particules fondamentales	IVANOFF	Océonographie physique
BRICARD	T Météorologie	FRANCOIS	Zoologie
Mme ALBE-FESSARD	T Psycho-physiologie	TALBOT	Génie chimique
M. JULIA	T Etude des molécules natur. complexes	Mme NOUGAREDE	Botanique
MAGAT	T Physico-chimie des rayonnem.	BRUHAT	T Mathématique (MPC)
Melle QUINTIN	T Electrochimie	FOURNET	Electricité générale
MONOD	T Chimie du métabolisme	DEHEUVELS	T Mathématiques propédeutique
DE POSSEL	T Analyse numérique	FURON	T Géologie (SPCN)
CHARLOT	T Chimie analytique	Mme GANS	T Génétique
CHATELET	T Chimie (CPEM)	GENEVES	Biologie végétale (CPEM)
MATTLER	T Physique (SPCN)	HUPE	T Pétrographie
BOUSSIÈRES	T Radiochimie	HOLLANDE	T Biologie générale
Mme COUTURE	T Thermodynamique & mécanique physique	LIONS	T Analyse numérique
FRANC	T Biologie animale (CPEM)	MAITTE	T Chimie organique
SCHNELL	T Botanique tropicale	NICOLAS	Géologie appliquée
STOLKOWSKI	T Physiologie générale	PANIGEL	Biologie générale
ACHER	T Chimie biologique	RAVIER	T Pétrographie
BAUDOIN	T Biologie animale (CPEM)	MOREL F.	T Physiologie comparée
BEAUMONT	Biologie animale (SPCN)	ROSEAU	T Mécanique théorique des fluides
BLAMONT	Géophysique ionosphère	ROUBINE	Electronique (E. S. E.)
BOUREAU	T Botanique	SILBER	T Chimie (CPEM)
CURIE D.	Physique (MGP)	UEBERSFELD	T Electronique
DURAND DELGA	T Géologie	YVON	T Théories physiques

FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY DE L'UNIVERSITE DE PARIS

PROFESSEURS

MANGENOT G.	T Biologie végétale	KAHANE J.P.	T Mathématiques
JACQUINOT P.	T Optique	BROCHARD J.	T Physique propédeutique
GUINIER A.	T Electricité & physique des solides	Mme ROIZEN	T Physique (CPEM)
GRIVET P.	T Electronique	BERTEIN F.	T Electronique
BLANC-LAPIERRE A.	T Accélérateur linéaire	MALGRANGE B.	T Mathématiques
L'HERITIER	T Génétique des virus	CORABOEUF E.	T Physiologie animale
LEMEE G.	T Ecologie végétale	FRIEDEL J.	T Physique des solides
MOYSE A.	T Physiologie végétale	CHEVAUGEON J.	T Cryptogamie
DODE M.	T Chimie thermodynamique	MEYER P.	T Physique théorique & atomique
DENY J.	T Mathématiques	LEHMANN P.	T Accélérateur linéaire
RIVIERE A.	T Géologie générale & sédimentologie	CHABBAL R.	T Physique propédeutique
MICHEL A.	T Chimie minérale	DELCROIX J.M.	T Physique des plasmas
MAY R.	T Anatomie comparée	CERF J.	T Mathématiques
DELANGE H.	T Mathématiques	D'ESPAGNAT B.	T Physique théorique
CHAPELLE J.	T Physique expérimentale	SCHAEFFER P.	T Microbiologie
LACOMBE P.	T Métallurgie	DE GENNES P.	T Physique des solides
BENOIT P.	T Physiologie générale	Mme MARTY N.	Physique propédeutique
GUINOCHET J.	T Biologie végétale (SPCN)	GOURDIN M.	Physique théorique
NERON A.	T Mathématiques	PEREZ-Y-JORBA	Physique propédeutique
NOZERAN R.	T Botanique approfondie	GORENFLOT E.	Biologie végétale (SPCN)
CASTAING R.	T Thermodynamique	RIOU M.	Physique nucléaire
ELLENBERGER F.	T Géologie structurale	BROUSSE R.	Géologie (SPCN)
LEDERER E.	T Chimie biologique	LIORET C.	Physiologie végétale
RIZET J.	T Génétique	CLAUSER H.	Chimie biologique
LENDER T.	T Biologie animale (SPCN)	JANCOVICI B.	Physique atomique
POITOU G.	T Mathématiques	LURCAT J.	Physique propédeutique
FREON P.	T Chimie organique	LE BERRE J.	Entomologie
TONNELAT	T Biologie physico-chimique	LAVOREL J.	Biophysique
BRUNN Jan	T Géologie historique	PERIO P.	Physique propédeutique
JEAN M.	T Physique nucléaire	FETIZON M.	Stéréochimie
BERGERARD J.	T Zoologie	CHEMLA M.	Chimie des isotopes
ROGER J.	T Paléontologie	MAZIERES C.	Chimie (SPCN)
LEFORT M.	T Chimie nucléaire	VILKAS M.	Chimie (CPEM)
LAGARRIGUE A.	T Physique des hautes énergies	BLANDIN A.	Physique des solides
JULLIEN J.	T Chimie structurale organique	BRUN G.	Génétique
ARNULF A.	T Optique	MERCOUROFF	Physique (agrégation)
ROUAULT M.	T Diffraction électronique	ANDRE J.	Microscopie électronique
MARECHAL A.	T Optique théorique et appliquée	CHEVALLIER F.	Physiologie animale
MAZET R.	T Mécanique générale	Melle MARCOU	Biologie cellulaire (CPEM)
DAVID Serge	T Chimie (agrégation)	BOURDU R.	Physiologie végétale
GUERIN H.	T Chimie des gaz et des combust.	BERKALOFF A.	Biologie animale (CPEM)
LESIEUR L.	T Mathématiques MPC et algèbre	Melle LEFORT M.	Biologie cellulaire (CPEM)
KOURGANOFF	T Astronomie	Mme LAMBERT	Physique (CPEM)
ARNOULT P.	T Physique électronique	BIZOT J.C.	Physique (MPC)
		GUIRAUD J.P.	Mécanique
		LABOUESSE B.	Chimie (SPCN)

HERVE	T Mathématiques	BENOIT	Physique (CPEM)
Mme PECKER-WIMEL	T Astrophysique	RIO	Chimie (CPEM)
BALKANSKI	Physique (MPC)	JAUZEIN	Géologie (ENS)
LE CORRE	T Electricité	PREVOST G.	Biologie végétale (CPEM)
NATAF	T Physique nucléaire & radio-activité	FAVARD P.	Biologie animale (CPEM)
ECHALIER	Biologie animale (CPEM)	Mme CHARNIAUX-COTTON	Evolution des êtres organisés
BARRAUD	T Physique (CPEM)	Melle FICINI	Chimie (CPEM)
DARS	Géologie structurale & appliquée	LEQUEUX	Astronomie
CAMEFORT	T Botanique (agrégation)	COHEN TANNOUDJI	Physique atomique
VICHNIEWSKY	T Mécanique industrielle	TAVERNIER	Physique (CPEM)
SIGWALT	T Chimie (SPCN)	DURAND Michel	Biologie animale (SPCN)
BLAQUIERE	Electronique	PASCAUD	Physiologie
BARUCH	Physique propédeutique	Mme PETIT	Biologie animale (CPEM)
ARNOUS	T Physique théorique	CAGNAC	Physique (agrégation)
SLONIMSKI	Génétique	FALK-VAIRANT	Physique nucléaire
MALLIAVIN	T Mathématiques propédeutique	KRASNER	T Mathématiques
GAUDEMAR	Chimie propédeutique	BENZECRI	T Statistiques
BROUSSE	T Mécanique théorique	VINH MAU	Physique (MGP)
ROSCH	T Astronomie	DU QUESNES	Physique (CPEM)
GUY	T Physique expérimentale	SCHUTZENBERGER	Programmation
LAZARD	Mathématiques (MPC)	TREMILLON	Chimie (MPC)
MOREL P.	Physique (MPC)	FAYARD	Chimie MPC
ARSAC	Programmation	BUVET	Chimie (CPEM)
LEFEBVRE	Chimie (MPC)	AUTHIER	Physique (MPC)
BOK	Physique propédeutique	PICINBRONO	T Physique (CPEM)
CHAPEVILLE	Biochimie	BONNEFILLE	Electrotechnique
		Mme PUISEUX DAO	Biologie végétale

LE SECRÉTAIRE GÉNÉRAL : R. POUILLAIN

A la mémoire de mon père, le Professeur Paul MONDAIN MONVAL



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533912_0016

A Monsieur le Professeur LAFFITTE en témoignage de mon affectueuse reconnaissance.

A Monsieur le Professeur AMIEL en hommage respectueux.

A Monsieur le Professeur SERVIGNE, à la Direction Générale et aux Laboratoires Centraux de la Société L'AIR LIQUIDE, en remerciement des facilités qu'ils m'ont accordées et du soutien qu'ils m'ont sans cesse apporté.

A Monsieur DENNERY en souvenir amical des fructueux conseils qu'il m'a donnés au cours de cette recherche.

P L A N

	<u>Pages</u>
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I : ETUDES ANTERIEURES SUR LA FORMATION DE L'ACETYLENE A HAUTE TEMPERATURE</u>	3
1 - Etudes antérieures sur la synthèse de l'acétylène à partir de carbone et d'hydrogène à température supérieure à 2000° K	4
2 - Etudes antérieures sur la formation de l'acétylène par pyrolyse d'hydrocarbures à températures supérieures à 2000° K	8
2.1 - Pyrolyse des hydrocarbures par action directe de l'arc électrique	8
2.2 - Pyrolyse des hydrocarbures par mélange avec un gaz chaud	8
3 - Etudes antérieures sur la thermodynamique et la cinétique de formation de l'acétylène aux températures supérieures à 2000° K	10
3.1 - Données sur la formation de l'acétylène dans les systèmes carbone-hydrogène en équilibre à haute température	10
3.2 - Données sur la cinétique de formation de l'acétylène à haute température	12
<u>CHAPITRE II : THERMODYNAMIQUE DE LA FORMATION DE L'ACETYLENE A HAUTE TEMPERATURE</u>	13
<u>GENERALITES</u>	13
1 - Les pseudo-équilibres physico-chimiques	15
1.1 - Indépendance de l'équilibre par rapport au système initial	15
1.2 - Multiplicité et stabilité des équilibres physico-chimiques - Pseudo-équilibres	16
2 - Méthode de calcul digital des équilibres physico-chimiques	18
2.1 - «La méthode aux atomes»	18
2.2 - Calcul digital des équilibres physico-chimiques	19
2.3 - Programme général de calcul mécanographique des équilibres physico-chimiques	20

	<u>Pages</u>
3 - Méthode de calcul des constantes thermodynamiques des espèces à haute température	21
3.1 - Détermination de la chaleur spécifique molaire à pression constante	21
3.2 - Calcul des enthalpies de formation à température T des molécules à partir des atomes gazeux	23
3.3 - Calcul des constantes d'équilibre à haute température	25
4 - Calcul des équilibres carbone-hydrogène à haute température	27
4.1 - Influence du choix des espèces envisagées à l'équilibre Pseudo-équilibres	28
4.1.1 - Equilibres homogènes	28
4.1.2 - Equilibres hétérogènes	33
4.2 - Influence de la composition carbone/ hydrogène du système sur l'équilibre	37
4.3 - Influence de la pression sur l'équilibre	39
5 - Calcul des équilibres carbone-hydrogène-oxygène à haute température	41
6 - Composition des produits après «trempe» des équilibres carbone-hydrogène	44
6.1 - Hypothèses relatives à la trempe des produits de réaction	44
6.2 - Influence du type de pseudo-équilibre considéré	45
6.3 - Influence de la composition carbone/hydrogène du système	47
6.4 - Influence de la pression	47
 <u>CHAPITRE III : CINETIQUE DE LA FORMATION DE L'ACÉTY- LENE A HAUTE TEMPERATURE</u>	 49
1 - Données et études antérieures sur la cinétique des pyrolyses d'hydrocarbures à haute température	50
1.1 - Données sur la décomposition thermique du méthane	51
1.2 - Données sur la décomposition thermique de l'éthane	52
1.3 - Données sur la décomposition thermique de l'éthylène	53
1.4 - Données sur la décomposition thermique de l'acétylène	53
2 - Cinétique des pyrolyses isothermes	54
2.1 - Décomposition thermique suivant une réaction du premier ordre	55
2.2 - Décomposition thermique suivant une réaction du deuxième ordre	55
2.3 - Formation de l'acétylène au cours de la pyrolyse des hydrocarbures	56
2.4 - Influence de la température sur la conversion du méthane en acétylène	57

	<u>Pages</u>
3 - Cinétique des pyrolyses adiabatiques non isothermes	58
3.1 - Pyrolyse adiabatique du méthane	58
3.2 - Pyrolyse adiabatique de l'acétylène	60
3.3 - Pyrolyse adiabatique du méthane avec décomposition de l'acétylène formé	62
 <u>CHAPITRE IV : ETUDE EXPERIMENTALE DE LA FORMATION DE L'ACETYLENE A HAUTE TEMPERATURE AU MOYEN D'UN GENERATEUR DE PLASMA</u>	65
1 - Dispositif expérimental	65
1.1 - Le générateur de plasma	66
1.2 - Dispositif d'injection de mélange et de réaction	67
1.3 - La prise d'analyse	68
1.4 - Méthode d'analyse	69
2 - Validité de l'hypothèse de l'équilibre	69
2.1 - Prédétermination des conditions expérimentales	70
2.2 - Influence de la température	71
2.3 - Influence de la pression	73
2.4 - Influence de la composition	73
2.5 - Influence de la nature des constituants initiaux	76
2.6 - Conclusion	76
3 - Cinétique de la décomposition thermique des hydrocarbures méthane, éthane, éthylène, acétylène dans un générateur de plasma	78
3.1 - Composition des produits de pyrolyse quasi-isotherme Taux de décomposition des hydrocarbures	78
3.2 - Hypothèses générales relatives à l'étude cinétique des résultats expérimentaux	82
3.3 - Schéma réactionnel avec mélange instantané argon- hydrocarbure	82
3.4 - Schéma réactionnel diffusionnel et monodimensionnel	87
3.5 - Schéma réactionnel diffusionnel avec écoulement di- therme subdivisé en deux zones	89
3.6 - Schéma réactionnel généralisé	93
4 - Bilans moléculaires et atomiques	95
4.1 - Taux de décomposition, rendements de conversion des hydrocarbures	95
4.2 - Influence de la température moyenne du jet de plasma	95
4.3 - Influence de la nature de l'hydrocarbure	97
4.4 - Influence des débits et proportions respectives argon/ hydrocarbure	97
4.5 - Influence des autres paramètres. Conséquences	100

	<u>Pages</u>
5 - Considérations énergétiques	100
5.1 - Energie requise pour la formation de l'acétylène.....	100
5.2 - Diagramme de fonctionnement. Répartition des énergies	102
<u>CONCLUSIONS</u>	105
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	111

I N T R O D U C T I O N

Produit de base important de l'industrie chimique, l'acétylène a été longtemps élaboré par l'intermédiaire du carbure de calcium. Cependant au cours de ces dernières années, cette méthode tend à être supplantée par de nouveaux procédés de fabrication directe de l'acétylène à haute température. La pyrolyse (procédé WULFF), la combustion partielle (procédés S.B.A., B.A.S.F.) et le traitement à l'arc électrique (procédé HÜLS) des hydrocarbures, fournissent des produits de réaction contenant de l'acétylène.

La formation de l'acétylène au cours de la pyrolyse ou de la combustion des hydrocarbures, a fait l'objet de nombreuses études et l'on possède les données fondamentales cinétiques et thermodynamiques relatives à cette formation dans le domaine des températures inférieures à 2000°K.

Par contre, on possède peu de données fondamentales sur la formation de l'acétylène aux températures supérieures à 2000°K par suite des difficultés expérimentales de génération et de mesure de ces températures.

Cependant de nouveaux procédés électriques - « les générateurs de plasma » - ont été récemment développés et permettent de porter couramment, de manière permanente, les systèmes gazeux à des températures pouvant atteindre 15000°K. Ces appareils, de fonctionnement sûr et de rendement élevé, ont été proposés en particulier pour l'élaboration de l'acétylène.

*

* *

Compte tenu de ces considérations, l'étude théorique et expérimentale suivante se propose d'analyser les possibilités et les conditions de formation de l'acétylène aux températures supérieures à 2000°K.

Fondés sur les principes de la thermodynamique, les calculs des équilibres permettent de prédéterminer les caractéristiques physico-chimiques et plus particulièrement la composition en acétylène des systèmes hydro-carbonés à haute température. Les constantes thermo-chimiques aux températures élevées, nécessaires à ces calculs, sont déterminées au moyen de la thermodynamique statistique à partir des données spectroscopiques fournies par la bibliographie. En raison de la complexité des calculs d'équilibre, une méthode et un programme général de calcul mécanographique sont établis à cet effet, et appliqué au cas des équilibres carbone-hydrogène et carbone-hydrogène-oxygène avec une recherche systématique de l'influence des paramètres température, pression, composition et nature de l'équilibre (« pseudo-équilibres »).

Complétant les données de la thermodynamique des calculs de cinétique chimique, fondés sur les données bibliographiques extrapolées aux températures supérieures à 2000°K, fournissent des éléments prévisionnels sur la formation de l'acétylène au cours de la pyrolyse isotherme ou adiabatique des hydrocarbures méthane, éthane, éthylène à ces températures.

Compte tenu des éléments théoriques précédents, une étude expérimentale examine la possibilité et les processus de formation de l'acétylène dans un générateur de plasma, à partir des hydrocarbures méthane, éthane et éthylène. L'importance relative des processus d'équilibre, cinétique et diffusionnel dans ces dispositifs est spécialement analysée.

Les rendements de conversion de ces hydrocarbures en acétylène, les bilans matières et les bilans d'énergie dans ces appareils sont étudiés.

CHAPITRE I

ETUDES ANTERIEURES SUR LA FORMATION DE L'ACÉTYLENE A HAUTE TEMPERATURE

Compte tenu de son intérêt industriel, la formation de l'acétylène a fait l'objet de nombreuses recherches. Cependant ces dernières, pour des raisons technologiques, ont été limitées le plus souvent à des températures inférieures à 2000°K environ, pour lesquelles on possède des données précises ([21], [22], [23]) sur les mécanismes et les vitesses de formation de l'acétylène; ce dernier apparaît comme une espèce transfuge au cours de la pyrolyse des hydrocarbures saturés ou oléfiniques. Les procédés de fabrication industrielle de l'acétylène fondés sur ce principe, tendent à réaliser les conditions favorables à un tel processus cinétique : chauffage bref et intense, suivi d'un abaissement rapide de la température des produits de réaction (« trempe ») afin de limiter la décomposition de l'acétylène formé. Eventuellement l'emploi de pressions totales ou partielles réduites, favorise le contrôle de la cinétique de la réaction.

La pyrolyse de l'hydrocarbure peut être effectuée par apport de chaleur dans des échangeurs ou des récupérateurs. Le procédé industriel WULFF ([21], [22]) est fondé sur ce principe. Par opposition, dans les procédés dits « autothermiques » à combustion partielle, la pyrolyse de l'hydrocarbure est effectuée par la chaleur libérée lors de la combustion d'une fraction de l'hydrocarbure. De nombreux procédés industriels (BASF, SBA, Montecatini, Eastman, Hoechst, etc...) fondés sur ce principe se sont récemment développés ([21], [22], [25], [26]).

*
* *

Par contre, en raison des difficultés expérimentales de génération, de diagnostic, de mesure et de mise en oeuvre des températures supérieures à 2000°K, on possède encore peu de données sur la formation de l'acétylène à ces températures.

Jusqu'à ces dernières années seul l'arc électrique libre permettait d'engendrer des niveaux de températures élevés. Depuis Berthelot, de nombreux auteurs ([23]) ont étudié la formation de l'acétylène dans l'arc électrique soit à partir des éléments carbone et hydrogène, soit à partir d'hydrocarbures. Dans ces études les résultats globaux sont extrêmement dispersés et difficiles à interpréter par suite de conditions opératoires différentes que l'expérimentateur n'est pas en mesure de préciser : température, temps de réaction, cycle thermique, etc....

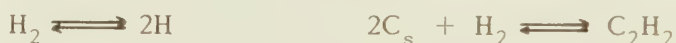
Plus récemment des études similaires ont été reprises au moyen de dispositifs de chauffage électrique de conception plus élaborée afin de permettre, dans une certaine mesure, de contrôler les paramètres de la réaction.

Notre analyse bibliographique sera limitée aux études fondamentales les plus récentes, concernant la formation de l'acétylène aux *températures supérieures à 2000°K* à partir, soit des éléments carbone et hydrogène, soit des hydrocarbures.

Nous n'aborderons pas non plus les très nombreuses recherches relatives à l'action sur les hydrocarbures des décharges électriques telles que décharges lumineuses, par étincelles, par haute fréquence, pour lesquelles l'équilibre thermique n'est pas assuré, et la température ne peut être définie.

1 - ETUDES ANTERIEURES SUR LA SYNTHÈSE DE L'ACÉTYLÈNE A PARTIR DE CARBONE ET D'HYDROGÈNE A TEMPERATURE SUPERIEURE A 2000° K

GOMI [10] étudie la synthèse de l'acétylène jusqu'à des températures voisines de 2500° K au moyen d'un four électrique (*Fig. 1.1*) à résistance de carbone de forme tubulaire parcourue par un flux d'hydrogène à la pression atmosphérique. Prélevés au moyen d'une sonde refroidie, les produits de réaction après trempe contiennent jusqu'à 4,3 % d'acétylène en volume, ce qui est une fois et demi plus élevé que ne laisse prévoir le calcul des équilibres thermodynamiques simultanés suivants :



PLOOSTER et REED [18] au moyen d'un dispositif similaire (*Fig. 1.1*) opèrent à des températures allant jusqu'à plus de 3000° K. Pour des pressions de 1 et 0,25 atmosphères des échantillons de gaz, prélevés également au moyen d'une sonde refroidie

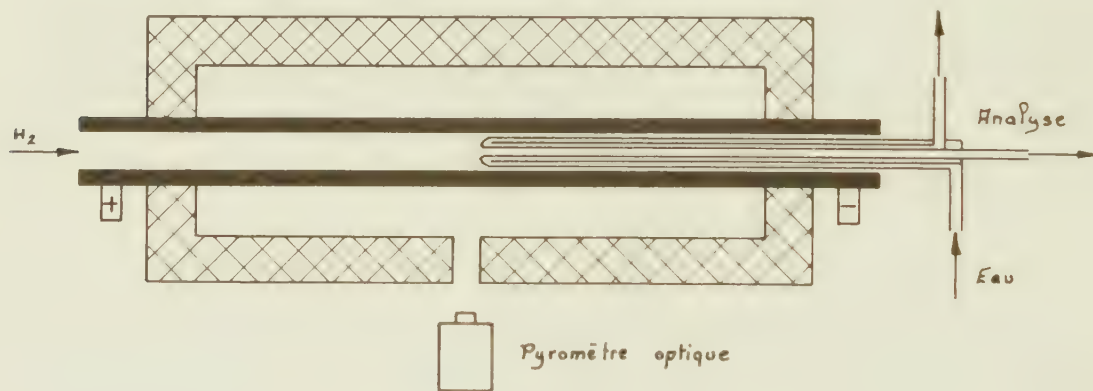
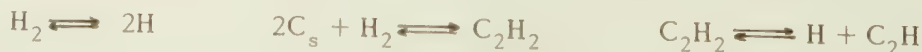


FIG. 1.1 - FOUR A RESISTANCE DE CARBONE
(D'après GOMI - PLOOSTER et REED)

par circulation d'eau, contiennent respectivement 4 et 7 % d'acétylène en volume. L'interprétation de ces résultats est obtenue par le calcul des équilibres thermodynamiques entre le carbone solide, l'hydrogène atomique et moléculaire, l'acétylène et le radical C_2H selon les réactions :



L'hypothèse de l'existence de ce radical à l'équilibre (*Fig. 1.2*) et de sa recombinaison avec un atome d'hydrogène pour former de l'acétylène additionnel lors de la « trempe » dans la sonde d'analyse (*Fig. 1.3*), permet d'obtenir une concordance des résultats théoriques et expérimentaux en ce qui concerne la teneur en acétylène et l'influence de la température. Pour ces calculs PLOOSTER et REED ont estimé

les caractéristiques thermodynamiques de ce radical par analogie de structure avec d'autres radicaux connus.

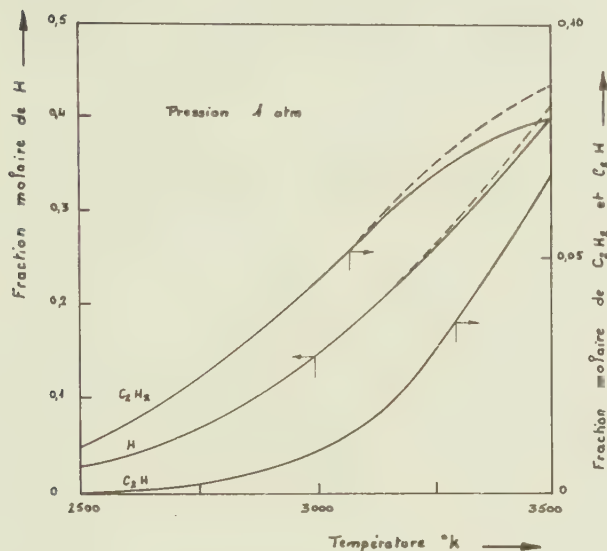


FIG. I.2 - COMPOSITION A L'EQUILIBRE DU SYSTEME :

— en tenant compte de C_2H
 - - - sans tenir compte de C_2H
 (D'après PLOOSTER et REED)

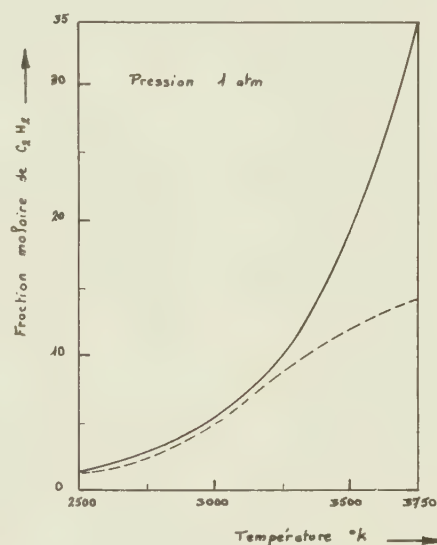


FIG. I.3 - COMPOSITION DES PRODUITS DE REACTION APRES « TREMPE »

— en tenant compte de C_2H
 - - - sans tenir compte de C_2H
 (D'après PLOOSTER et REED)

Reprenant l'expérience de BERTHELOT, BADDOUR et IWASYK [1] et [9] étudie la synthèse de l'acétylène dans un réacteur à « arc intensif » (Fig. I.4) à partir

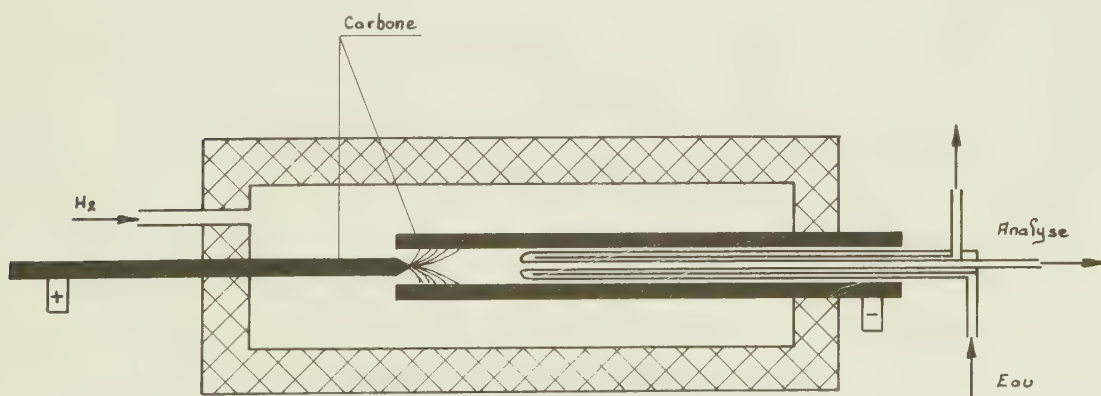


FIG. I.4 - REACTEUR A ARC INTENSIF - (D'après BADDOUR - IWASYK - BLANCHET)

du carbone vapeur provenant des électrodes et de l'hydrogène. Les produits de réaction sont « trempés » et prélevés au moyen d'une sonde refroidie. Quelles que soient les conditions opératoires, l'acétylène est le principal produit de réaction dans les gaz trempés. Sa concentration en volume dans les gaz trempés atteint 18,6 % sous une pression de une atmosphère, et 23,8 % pour une pression partielle de un tiers

d'atmosphère. Ces résultats ne peuvent être interprétés par des calculs d'équilibre (Fig.1.5) que dans l'hypothèse de la présence du radical C_2H en forte proportion à l'équilibre à haute température, et de sa recombinaison en acétylène additionnel lors de la « trempe ». Sur la base des calculs d'équilibre, les températures opératoires sont

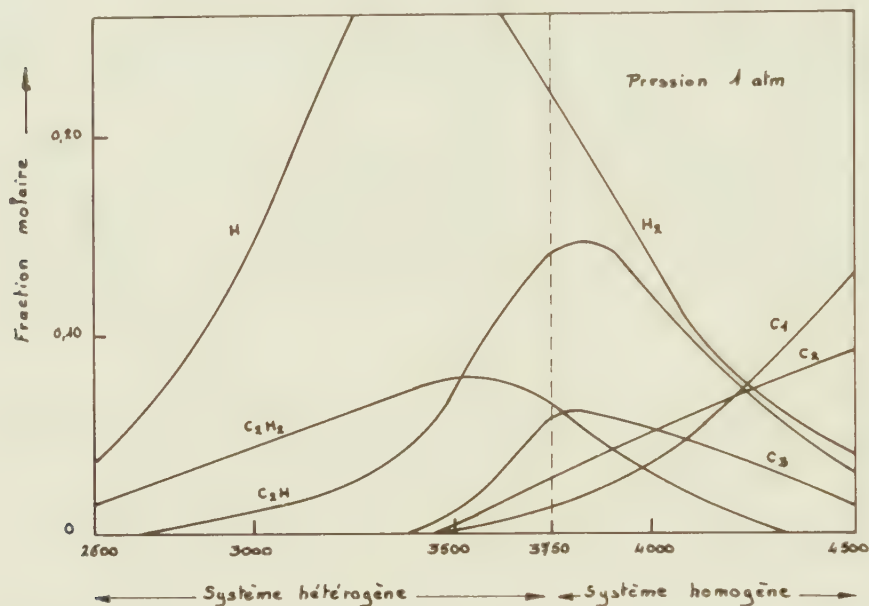
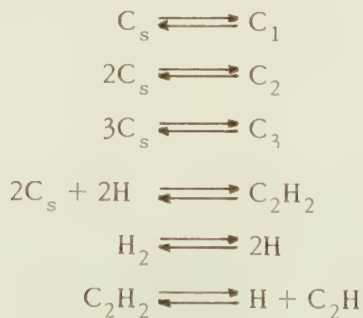
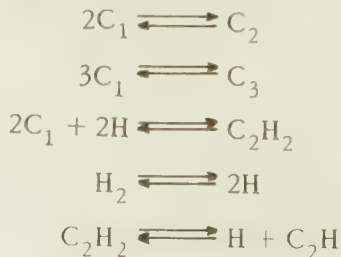


FIG. 1.5 - DIAGRAMME D'EQUILIBRE POUR LE SYSTEME $C + H_2$ - (D'après BADDOUR et IWASYK)

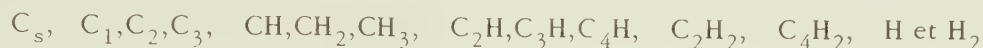
estimées à près de 3500°K. Dans le cas d'un équilibre hétérogène avec condensat de carbone les réactions suivantes sont considérées :



Pour l'équilibre homogène les réactions s'écrivent :



BADDOUR et BLANCHET [7], [8] perfectionnant le dispositif expérimental précédant (Fig. 1.4) étudient les réactions carbone-vapeur-hydrogène pour des températures, estimées, de 3500 à 4500°K. La concentration en volume de l'acétylène dans les gaz « trempés » atteint 26 %, ce qui est interprété par des calculs d'équilibre complexes entre les espèces suivantes supposées prédominantes :



A partir de la composition du système à haute température, ces auteurs déterminaient la composition de système ramené rapidement à basse température en adoptant le mécanisme de « trempé » suivant : les molécules C_2H_2 , H_2 et C_4H_2 restent inchangées, C_2H se recombine avec H pour former C_2H_2 ; les atomes H résiduels forment de l'hydrogène moléculaire; C_3H , C_4H , CH , CH_2 , C_1 , C_2 , C_3 fournissent du carbone solide et H_2 .

Compte tenu de ces hypothèses la composition en acétylène des produits de réaction après « trempé » peut atteindre 50 % (Fig. 1.6).

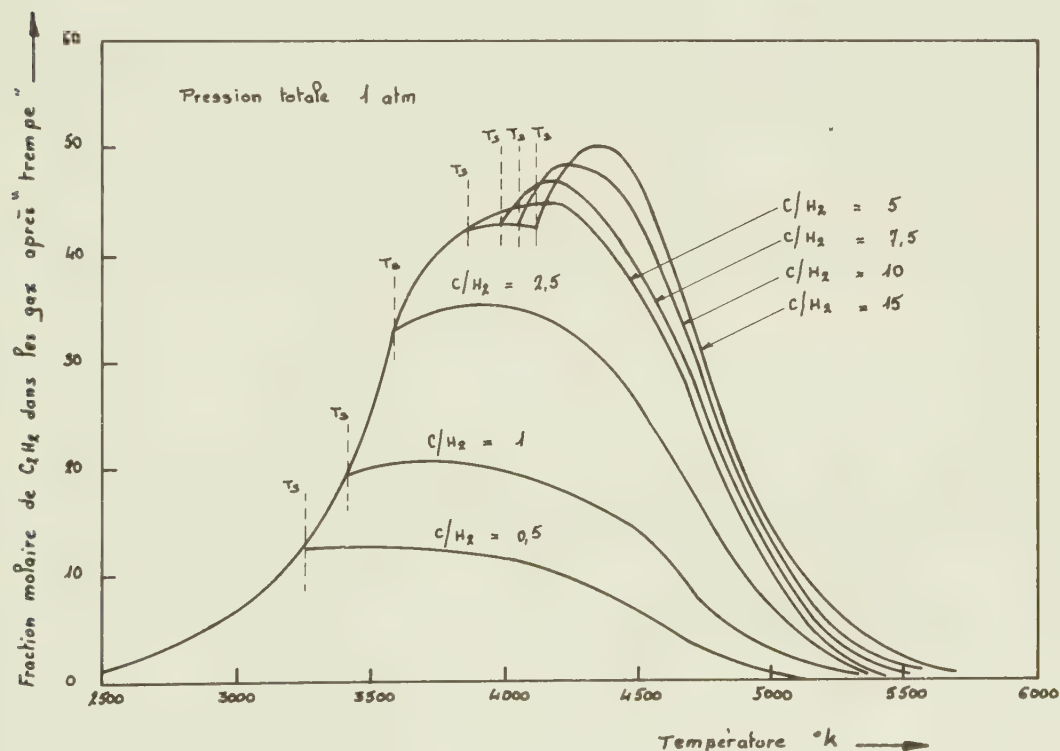


FIG. 1.6 - COMPOSITION EN C_2H_2 DES PRODUITS DE REACTION APRES « TREMPÉ »

(D'après BADDOUR et BLANCHET)

En conclusion les calculs théoriques d'équilibre du système carbone-hydrogène à haute température ont permis dans les études précédentes d'interpréter, sous certaines réserves, les résultats expérimentaux de synthèse de l'acétylène à partir de ses éléments carbone et hydrogène.

2 - ETUDES ANTERIEURES SUR LA FORMATION DE L'ACETYLENE PAR PYROLYSE D'HYDROCARBURES A TEMPERATURE SUPERIEURE A 2000° K

Pour porter les hydrocarbures à des niveaux de température supérieurs à 2000° K, il est possible de les soumettre soit à l'action directe de l'arc électrique soit de les mélanger avec un gaz inerte ou actif porté préalablement à très haute température par l'arc électrique.

2.1 - Pyrolyse des hydrocarbures par action directe de l'arc électrique

L'action directe de l'arc électrique sur les hydrocarbures a fait depuis longtemps l'objet de nombreuses études [23]. Dans la plupart des cas l'acétylène est le principal produit de réaction. Cependant, les résultats *globaux* obtenus sont difficiles à analyser en raison de la méconnaissance des conditions exactes et en particulier du cycle thermique auquel est soumis l'hydrocarbure. Toutefois, un certain nombre de procédés industriels d'élaboration d'acétylène par pyrolyse d'hydrocarbures à l'arc électrique se sont développés (HULS, DUPONT, EDIGER...) [21], [22].

BADDOUR et BLANCHET [7] et [8] dans leur réacteur à arc électrique « intensif » (Fig. 1.4) entre électrodes de graphite, soumettent le méthane à des températures estimées par les auteurs à 3500 et 4500° K; la teneur des produits de réaction ramenés après « trempe » à la température ambiante atteint la valeur de 52 %. Selon les auteurs une teneur aussi élevée peut être toutefois expliquée en postulant l'équilibre thermodynamique du système carbone et hydrogène à haute température (Fig. 1.6). Cependant le même résultat expérimental n'a pu être obtenu lorsque l'hydrogène est substitué au méthane en présence du carbone des électrodes. Ce qui infirme l'hypothèse de l'équilibre, puisque ce dernier est indépendant de la nature des constituants initiaux.

2.2 - Pyrolyse des hydrocarbures par mélange avec un gaz chaud

Outre les difficultés expérimentales évoquées, l'action directe et brutale de l'arc électrique se prête mal à une étude analytique des résultats. Pour des études de base le chauffage de l'hydrocarbure peut être avantageusement réalisé d'une manière indirecte en utilisant un gaz auxiliaire inerte ou actif comme vecteur calorifique : ce gaz préalablement porté à très haute température au moyen d'un arc électrique dans un chalumeau à plasma ou dispositif similaire, est ensuite mélangé avec l'hydrocarbure à pyrolyser (Fig. 1.7).

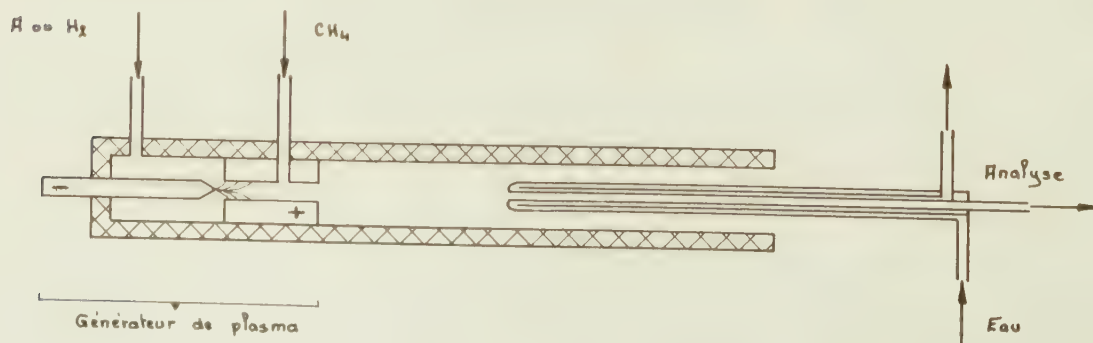
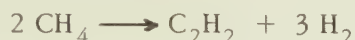


FIG. 1.7 - REACTEUR A GENERATEUR DE PLASMA A ARC
(D'après ANDERSON et CASE - FREEMAN et SKRIVAN - LEUTNER et STOKES)

ANDERSON et CASE [2] procèdent à une étude analytique de la pyrolyse du méthane par mélange avec un courant d'hydrogène à 5500°K issu d'un générateur de plasma à arc électrique (*Fig. 1.7*). L'équilibre thermodynamique n'est pas atteint dans les conditions opératoires et compte tenu des proportions méthane/hydrogène mises en oeuvre la température du mélange évolue adiabatiquement de 2800°K à 1900°K par suite de la formation endothermique de l'acétylène.

Les réactions globales considérées sont les suivantes :



$$\text{avec } \frac{d(\text{CH}_4)}{dt} = -k_1 (\text{CH}_4)$$



$$\text{avec } \frac{d(\text{C}_2\text{H}_2)}{dt} = -k_2 (\text{C}_2\text{H}_2)^2$$

Postulant un processus de mélange instantané entre l'hydrogène et le méthane injecté, et à partir des données cinétiques sur k_1 et k_2 extrapolées à hautes températures, les auteurs construisent une représentation des phénomènes intervenant dans la chambre de réaction. Les courbes de la *Fig. 1.8* montrent que la température du

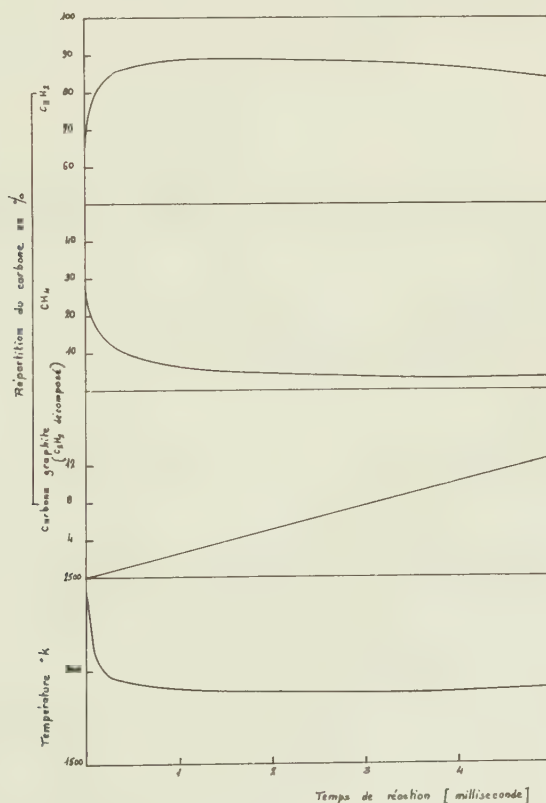


FIG. 1.8 - INFLUENCE DU TEMPS DE REACTION SUR L'EVOLUTION ADIABATIQUE DU SYSTEME CONSTITUE PAR MELANGE DE 0,5 MOLE DE H_2 A 5500°K AVEC 1 MOLE DE METHANE A 300°K

(D'après ANDERSON et CASE)

mélange en réaction s'abaisse extrêmement rapidement, puis devient quasi-stationnaire. En conséquence, la quantité de méthane transformée en acétylène atteint également très rapidement un palier. En raison de ce palier il s'ensuit que la récupération de l'acétylène peut être effectuée avec une certaine latitude dans les délais de « trempe » des produits de réaction. Selon leurs auteurs, les résultats théoriques et expérimentaux présentent une concordance satisfaisante.

FREEMAN et SKRIVAN [3] [4] utilisant un dispositif expérimental semblable (*Fig. 1.7*) ont étudiés également la pyrolyse du méthane par un jet de plasma d'argon ou d'hydrogène; la nature du gaz caloporteur est sans action sur les résultats obtenus qui restent identiques dans les deux cas. A l'encontre d'ANDERSON et CASE, FREEMAN et SKRIVAN fondant leur raisonnement sur l'hypothèse d'un mélange non instantané, le méthane diffusant suivant une loi donnée au sein du jet de plasma, obtiennent cependant également une vérification de leurs résultats expérimentaux.

Enfin LEUTNER et STOKES [6] toujours au moyen d'un dispositif expérimental semblable (*Fig. 1.7*) ont procédé à la pyrolyse du méthane par un jet de plasma d'argon. Seuls des résultats globaux d'analyse du taux de conversion du méthane en acétylène qui atteint 80 %, sont succinctement rapportés.

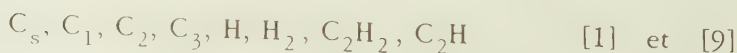
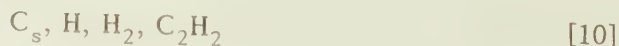
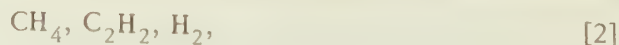
Il convient de noter que cette technique de pyrolyse des hydrocarbures au moyen d'un gaz auxiliaire chauffé par arc électrique peut être industriellement intéressante. Sa transposition sur le plan industriel est actuellement à l'étude (procédés W.L.P., ORBACH ... [21]).

3 - ETUDES ANTERIEURES SUR LA THERMODYNAMIQUE ET LA CINETIQUE DE FORMATION DE L'ACETYLENE AUX TEMPERATURES SUPERIEURES A 2000° K

Nous avons vu dans les deux premiers paragraphes que les expérimentateurs, pour interpréter leurs résultats expérimentaux procédaient séparément ou simultanément, soit à des calculs d'équilibre des systèmes hydrocarbonés, soit à des calculs de cinétique chimique.

3.1 - Données sur la formation de l'acétylène dans les systèmes carbone-hydrogène en équilibre à haute température

GOMI [10], PLOOSTER et REED [18], ANDERSON et CASE [2], BADDOUR et IWASYK [1] et [9], procèdent à des calculs manuels d'équilibre de plus en plus complexe, en postulant un nombre croissant d'espèces composantes de l'équilibre :



La grande diversité quant aux hypothèses concernant les espèces présentes dans le système à l'équilibre conduit à des résultats considérablement différents qui seront analysés et complétés dans le deuxième chapitre de notre étude.

3.2 - Données sur la cinétique de formation de l'acétylène à haute température

De nombreuses études ([21] à [26]) ont établi que l'acétylène est un intermédiaire dans la décomposition thermique des hydrocarbures. Les données cinétiques correspondantes ont été mesurées pour des températures inférieures à 2000°K.

Ces données extrapolées à températures supérieures sont utilisées par ANDERSON et CASE [2] pour interpréter les résultats de pyrolyse du méthane par un jet de plasma d'hydrogène (cf. paragraphe 2). Au-delà de 2000 °K les seules données cinétiques disponibles ont été récemment établies par la méthode du « tube à choc ». VOLOKHONOVICH [21] [38], ATEN et GREENE [32], GREENE, TAYLOR et PATTERSON [33], BRADLEY et KISTIAKOWSKY [34] ont ainsi déterminé les données cinétiques de la décomposition thermique des hydrocarbures gazeux méthane, éthane, éthylène, acétylène jusqu'à des températures de 2500°K.

Une analyse et une exploitation de ces données cinétiques seront effectuées dans le troisième chapitre de notre étude.

*
* *
*

Il ressort des études expérimentales précédentes que l'acétylène se forme en quantité appréciable lorsqu'on soumet à des températures supérieures à 2000°K soit du carbone graphite en présence d'hydrogène, soit un hydrocarbure tel que le méthane. Les phénomènes fondamentaux présidant à la formation de l'acétylène dans ces conditions sont encore mal connus.

Cependant l'analyse des résultats montre que la formation de l'acétylène re-
lèverait, dans les conditions expérimentales précédentes, de deux processus nette-
ment distincts.

D'une part, selon les divers auteurs, dans le cas de la réaction du carbone graphite avec l'hydrogène, l'acétylène se formerait par synthèse à partir des éléments dans des proportions sensiblement vérifiées par des calculs d'équilibre ou parfois de pseudo-équilibres des systèmes carbone-hydrogène à températures élevées. Ces calculs d'équilibre sont fondés sur des hypothèses extrêmement variées (quant aux espèces présentes à l'équilibre) qu'il convient d'analyser, de compléter et de classer. Par ailleurs les données concernant les énergies mises en jeu pour réaliser ces équilibres font totalement défaut.

D'autre part, dans le cas de la pyrolyse du méthane, dans les conditions expérimentales précédentes, le système en réaction n'atteint pas l'équilibre et l'acétylène formé, en quantité plus élevée, apparaît comme un intermédiaire dans la décomposition thermique du méthane.

Deux interprétations fondées sur des hypothèses diamétralement opposées ont été proposés pour la formation de l'acétylène par pyrolyse du méthane au moyen d'un jet de plasma.

CHAPITRE II

THERMODYNAMIQUE DE LA FORMATION DE L'ACÉTYLENE A HAUTE TEMPERATURE

GENERALITES

Qualitativement la thermodynamique permet de prévoir les conditions physico-chimiques favorables à la formation de l'acétylène dans les milieux hydrocarbonés (hydrocarbures saturés ou non). Le tableau de la *Fig. II.1* reproduit les valeurs des enthalpies de formation d'une mole d'acétylène à partir des principaux hydrocarbures gazeux. On constate que la formation d'acétylène à partir de ces hydrocarbures est fortement endothermique; elle sera par conséquent favorisée par une élévation de la température de réaction.

Réaction	ΔH°_{298} kcal / mole
$2 \text{ CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 3 \text{ H}_2$	90,0
$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 2 \text{ H}_2$	74,4
$\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{ H}_2$	41,7
$2/3 \text{ C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 5/3 \text{ H}_2$	70,9
$1/2 \text{ C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 3/2 \text{ H}_2$	69,3

FIG. II.1 - ENTHALPIE DE FORMATION D'UNE MOLE D'ACÉTYLENE A PARTIR DES PRINCIPAUX HYDROCARBURES GAZEUX

Dans le cas des réactions à pression constante l'introduction de la notion de potentiel thermodynamique à pression constante, ou enthalpie libre (G), permet de préciser les conditions de température nécessaires à la formation d'acétylène à partir de ces hydrocarbures. Sur la *Fig. II.2* sont reportées les énergies libres de formation de l'acétylène à partir de différents hydrocarbures en fonction de la température absolue (lorsque l'énergie libre de réaction devient négative, les réactions s'effectuent dans le sens de la formation de l'acétylène). La formation d'acétylène à partir du méthane, de l'éthane, de l'éthylène, commence respectivement à partir de 1500°K, 1250°K et 1450°K environ.

On a reporté sur cette même *Fig. II.2* les enthalpies libres de décomposition du méthane, de l'éthane et de l'acétylène en leurs éléments carbone et hydrogène. La décomposition du méthane et de l'éthane commence dès 850°K et 500°K respectivement. Par contre l'acétylène est toujours métastable vis-à-vis de ses éléments constitutifs

dans le domaine de température considéré. Cette réaction de décomposition est donc en concurrence avec la réaction de formation de l'acétylène à partir du méthane par exemple.

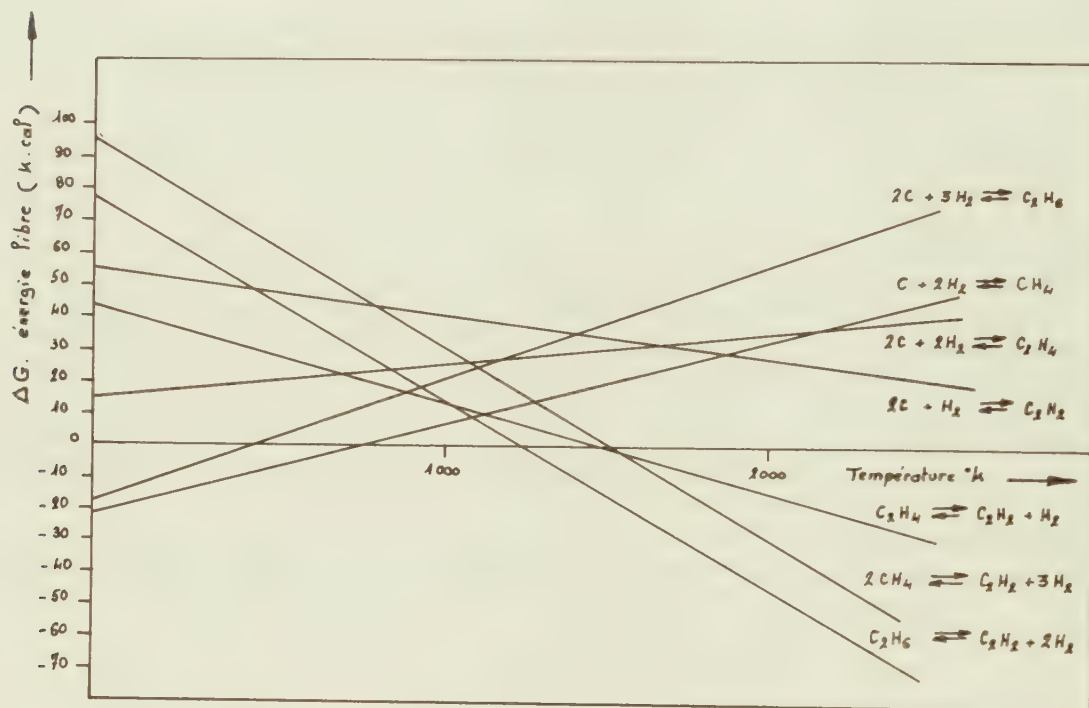


FIG. II.2 - ENERGIE LIBRE DE FORMATION D'UNE MOLE D'ACETYLENE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

En pratique le système hydrocarboné gazeux à haute température est le siège de plusieurs réactions simultanées concurrentes entre le méthane, l'éthane, l'éthylène, l'acétylène, l'hydrogène, le carbone, etc....

Quantitativement, la thermodynamique permet de résoudre ce système complexe de réactions simultanées; dans la mesure où l'équilibre est atteint il est possible de calculer les caractéristiques physico-chimiques du système en équilibre, en particulier par exemple la teneur en acétylène en fonction des données des paramètres régissant cet équilibre.

Cependant les méthodes de calcul manuel de ces équilibres sont relativement laborieuses dans le cas de mélanges complexes. Aussi seuls des calculs manuels d'équilibres simplifiés, ne tenant compte que d'un nombre d'espèces chimiques réduit, ont été effectués jusqu'à ces dernières années pour interpréter quantitativement la formation de l'acétylène, dans la pyrolyse des hydrocarbures ([22], [23]), ou à partir de carbone et d'hydrogène ([1], [9], [10], [18]). Récemment le développement des méthodes de calculs mécanographiques sur ordinateur électronique a rendu possible des calculs plus complets prenant en compte un grand nombre d'espèces chimiques présentes à haute température dans les systèmes hydrocarbonés : hydrogène atomique, carbone vapeur mono et polyatomique, radicaux hydrocarbonés, etc... ([7], [8], [11], [12], [17]).

L'étude suivante a comporté l'élaboration d'une méthode générale de calcul des équilibres physico-chimiques, dite « *méthode aux atomes* » et la mise en place d'un *programme de calcul mécanographique* des équilibres complexes fondé sur cette méthode. Ce programme de calcul mécanographique est appliqué à l'étude de la formation de l'acétylène dans les systèmes carbone-hydrogène et carbone-hydrogène-oxygène en équilibre ou pseudo-équilibre à haute température.

Les résultats des calculs des équilibres des systèmes carbone-hydrogène et carbone-hydrogène-oxygène sont analysés en fonction des paramètres d'équilibre : température, pression, composition atomique, et nature des espèces envisagées à l'équilibre. En particulier, les conséquences de l'hypothèse de la condensation ou de la non-condensation du carbone sont spécialement étudiées. Lorsque les calculs sont effectués dans l'hypothèse de la condensation du carbone il apparaît un domaine de température où *l'équilibre est homogène* (phase gazeuse unique) et un domaine de température où *l'équilibre est hétérogène* (phase gazeuse et phase condensée constituée par le condensat de carbone).

Lorsque les calculs sont effectués dans l'hypothèse de la non-condensation du carbone il existe un domaine de température où le système, sursaturé en vapeur de carbone, est en *équilibre métastable*. Un tel état peut exister pratiquement par suite du phénomène de retard à la condensation de la vapeur de carbone.

On conçoit par cet exemple qu'il soit possible de calculer, d'une manière plus générale, des *équilibres métastables* ou « *pseudo-équilibres* » en ne faisant pas apparaître dans le calcul de l'équilibre, les espèces pour lesquelles les vitesses de formation peuvent être considérées comme nulles. La notion de calcul des équilibres physico-chimiques est ainsi étendue à la notion de *calcul des « pseudo-équilibres » adaptés aux conditions opératoires, physico-chimiques et cinétiques*.

1 - LES PSEUDO-EQUILIBRES PHYSICO-CHIMIQUES

Dans ce paragraphe nous exposerons les considérations qui nous ont conduit à la notion de « pseudo-équilibres » : à *chaque hypothèse sur la nature des espèces chimiques envisagées dans le système final correspond un « pseudo-équilibre »*.

1.1 - Indépendance de l'équilibre par rapport au système initial

Etant donné un système initial Σ_1 , la thermodynamique permet de déterminer les caractéristiques physico-chimiques et énergétiques du système final Σ_2 dans la mesure où un certain équilibre physico-chimique peut s'établir. Compte tenu de la règle des phases, le système final Σ_2 ne dépend que des paramètres pression, température et composition (rapport carbone/hydrogène) dans le cas d'un système homogène, et des seuls paramètres pression, température dans le cas d'un système hétérogène (phase gazeuse et phase condensée constituée par le carbone solide).

Le système final Σ_2 en équilibre sous une pression et une température données dépend de la composition initiale (rapport carbone/hydrogène), mais il est théoriquement *indépendant du système initial Σ_1* , en particulier de la nature de ses constituants et bien entendu de sa pression et température. Que le système initial Σ_1 ,

soit constitué, par exemple, de méthane CH_4 ou de carbone et d'hydrogène dans la proportion de un atome de carbone pour 4 atomes d'hydrogène, l'équilibre final Σ_2 , sous une pression et une température fixées, sera le même. Les deux cas envisagés ne différeront que par le travail et la chaleur mis en jeu pour passer des états initiaux $\Sigma_1, \Sigma'_1, \dots$, à l'état final Σ_2 unique constitué par l'équilibre.

1.2 - Multiplicité et stabilité des équilibres physico-chimiques - Pseudo-équilibres

Il est démontré en thermodynamique, que la loi de Berthelot et les lois d'action de masse et de tension de vapeur conduisent très généralement à un équilibre mobile unique (1).

Toutefois la validité de ce résultat n'est acquise en principe que si *toutes les espèces chimiques* pouvant être construites avec les éléments constitutifs (atomes) du système initial Σ_1 , sont envisagées. En principe rien ne s'oppose à la recherche systématique de ces espèces chimiques, conformément aux méthodes de l'analyse combinatoire relatives aux combinaisons avec répétition. Par exemple, à partir d'atomes de carbone et d'hydrogène on peut construire les molécules (au sens large) selon le tableau de la Fig. II.3. (A noter que les isomères qui n'apparaissent pas dans le tableau ci-contre, doivent être comptés évidemment comme des espèces différentes).

Ce tableau peut être prolongé indéfiniment le problème reste de savoir quelle limite doit-on imposer à la liste des espèces à prendre en compte dans le calcul d'équilibre.

En pratique, on est amené à éliminer les espèces qui n'ont pas été observées, ou pour lesquelles la méconnaissance de la structure moléculaire ne permet pas de déterminer les caractéristiques thermodynamiques nécessaires à l'établissement des lois d'action de masse.

Parmi les espèces restantes, de caractéristiques thermodynamiques connues, on est amené à faire un choix : *à chaque choix correspond un type d'équilibre physico-chimique ou « pseudo-équilibre ».* Ce choix, fondamental du point de vue des conséquences sur les résultats de calculs d'équilibre, *doit être effectué selon la probabilité de présence des espèces dans des conditions opératoires déterminées.* Il convient de négliger les espèces présumées évanescentes pour des raisons physiques ou cinétiques évidentes.

Par exemple, sur le plan physique, à des températures suffisamment basses l'hydrogène atomique présent à l'état de trace, peut être négligé. Inversement à haute température on négligera la plupart des espèces polyatomiques considérées comme instables à haute température (sur la base de leur enthalpie libre de formation à partir des éléments).

(1) Parmi les solutions, en nombre discret, offertes par la résolution d'un système d'équations algébriques dont certaines ont un degré supérieur à l'unité (lois d'action de masse) il convient de choisir celle dont les racines sont positives et le cas échéant s'il en existe plusieurs, celle dont l'entropie est maximale.

C	H
C ₂	C H H ₂
C ₃	C ₂ H C H ₂ H ₃
C ₄	C ₃ H C ₂ H ₂ C H ₃ H ₄
C ₅	C ₄ H C ₃ H ₂ C ₂ H ₃ C H ₄ H ₅
C ₆	C ₅ H C ₄ H ₂ C ₃ H ₃ C ₂ H ₄ C H ₅ H ₆
C ₇	C ₆ H C ₅ H ₂ C ₄ H ₃ C ₃ H ₄ C ₂ H ₅ C H ₆ H ₇
C ₈	C ₇ H C ₆ H ₂ C ₅ H ₃ C ₄ H ₄ C ₃ H ₅ C ₂ H ₆ C H ₇ H ₈
C ₉	C ₈ H C ₇ H ₂ C ₆ H ₃ C ₅ H ₄ C ₄ H ₅ C ₃ H ₆ C ₂ H ₇ C H ₈ H ₉
C ₁₀	C ₉ H C ₈ H ₂ C ₇ H ₃ C ₆ H ₄ C ₅ H ₅ C ₄ H ₆ C ₃ H ₇ C ₂ H ₈ C H ₉ H ₁₀
C ₁₁	C ₁₀ H C ₉ H ₂ C ₈ H ₃ C ₇ H ₄ C ₆ H ₅ C ₅ H ₆ C ₄ H ₇ C ₃ H ₈ C ₂ H ₉ C H ₁₀ H ₁₁
	C ₁₁ H C ₁₀ H ₂ C ₉ H ₃ C ₈ H ₄ C ₇ H ₅ C ₆ H ₆ C ₅ H ₇ C ₄ H ₈ C ₃ H ₉ C ₂ H ₁₀ CH ₁₁ H ₁₂

	----- C ₄ H ₁₀ -----

	C graphite

FIG. II.3 - RECHERCHE SYSTEMATIQUE DES «MOLECULES» HYDROCARBONEES
(Les espèces dont les formules brutes sont en caractères gras ont des caractéristiques répertoriées par DUFF et BAUER [17], les autres espèces sont soit méconnues, soit inexistantes)

Par ailleurs, sur le plan de la cinétique, dans le cas de notre étude expérimentale (cf Chapitre IV), le procédé opératoire met en jeu un réacteur (générateur de plasma) à circulation de gaz et d'hydrocarbures gazeux en C₁ et C₂ à grande vitesse; dans de telles conditions l'équilibre entre les composés gazeux de structure simple (radicaux et hydrocarbures saturés ou non en C₁ et C₂) peut être sensiblement réalisé. Par contre, la formation de composés à structure complexe (radicaux et hydrocarbures supérieurs en C₃, C₄ et plus, (cf Fig. II.3) peut être négligée, compte tenu de ce que les vitesses de réaction correspondantes sont comparativement plus lentes par suite de la probabilité réduite de rencontre de deux molécules complexes.

On est conduit ainsi à calculer un certain nombre de «pseudo-équilibres» selon le choix des espèces envisagées comme présentes à l'équilibre. Ces «pseudo-équilibres» sont métastables et leur degré de stabilité peut être caractérisé par leur entropie : l'équilibre le plus stable étant celui dont l'entropie (S) est maximale, ou celui dont l'enthalpie libre (G) est minimale pour des évolutions isobares.

2 - METHODE DE CALCUL DIGITAL DES EQUILIBRES PHYSICO-CHIMIQUES

Dans ce paragraphe nous exposons les considérations qui nous ont conduit à la « méthode aux atomes ». Cette méthode permet de simplifier et systématiser le calcul digital des équilibres physico-chimiques en se rapportant toujours à un même *état initial de référence*. Dans le cadre de cette étude nous ne rappellerons que l'essentiel de la méthode et du programme mécanographique général de calculs des équilibres physico-chimiques fondé sur la méthode aux atomes, auxquels nous avons fait appel pour étudier la formation de l'acétylène dans les équilibres.

2.1 - La « méthode aux atomes »

Nous avons souligné dans le paragraphe précédent *l'indépendance du système final* Σ_2 constitué par l'équilibre vis-à-vis du système initial Σ_1 . L'équilibre est déterminé par la donnée de la pression, de la température, de la composition atomique et enfin du choix des espèces présentes à l'équilibre.

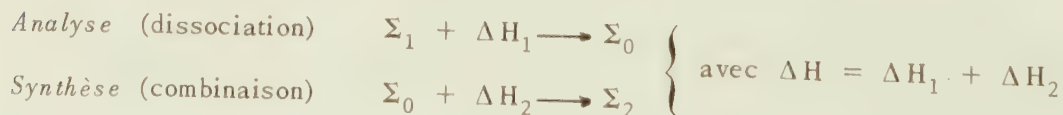
Par ailleurs, *au cours de la transformation* du système initial Σ_1 , en système final Σ_2 en l'équilibre, il convient de noter la *permanence des atomes* en nature et nombre (1).

Compte tenu de ces deux remarques il est possible de considérer un *état de référence intermédiaire* Σ_0 constitué par le système entièrement dissocié *en atomes libres* (gaz parfait) la pression étant égale à une atmosphère standard et la température étant égale au zéro absolu.

Le système de référence Σ_0 étant choisi, la transformation générale isobare :



peut être considérée comme la superposition de deux transformations :



La transformation de l'état initial Σ_1 à l'état de référence Σ_0 qui correspond à la dissociation des molécules du système initial Σ_1 en atomes libres mettant en jeu la variation d'enthalpie ΔH_1 , revêt le caractère d'une analyse caractérisée par :

- les bilans atomiques traduisant la permanence des atomes définis par la donnée du système initial,

- les bilans énergétiques permettant de déterminer la variation d'enthalpie ΔH_1 nécessaire à la transformation.

(1) Dans le cadre de cette étude nous postulons la permanence des atomes considérés comme insécables, excluant la possibilité d'ionisation.

Les calculs afférant à l'opération d'analyse peuvent être traités par des méthodes manuelles.

*
* *

Il n'en est pas de même pour l'opération de synthèse qui correspond au passage de l'état de référence Σ_0 , constitué d'atomes libres, au système final Σ_2 constitué par un équilibre physico-chimique. Les calculs afférant à l'opération de synthèse sont traités par des méthodes de calculs digitaux sur ordinateur.

L'opération de synthèse est caractérisée par :

- les bilans atomiques traduisant la permanence des atomes,
- les lois d'action de masse traduisant l'équilibre chimique mobile au sein de la phase gazeuse,
- les lois des tensions de vapeur traduisant l'équilibre physico-chimique mobile entre la phase gazeuse et les diverses phases condensées,
- les bilans énergétiques permettant de déterminer la variation d'enthalpie ΔH_2 nécessaire à la transformation.

L'opération de synthèse peut être parfaitement et systématiquement déterminée à partir de la donnée du système de référence Σ_0 et du conditionnement physico-chimique du système final Σ_2 .

2.2 - Calcul digital des équilibres physico-chimiques

La détermination des caractéristiques de la transformation de synthèse $\Sigma_0 \rightarrow \Sigma_2$ contrairement à celle de l'analyse $\Sigma_1 \rightarrow \Sigma_0$ est complexe. La complexité est d'ordre mathématique; en effet, les équations représentant les bilans atomiques et les lois de tension de vapeur sont linéaires par rapport aux inconnues, les équations représentant les lois d'action de masse sont rationnelles d'un degré égal au moins à deux dans le cas des gaz parfaits, et transcendantes dans le cas des fluides réels.

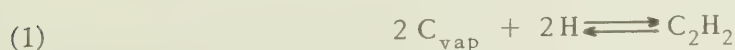
En effet, les (n) réactions chimiques de synthèse de chacune des (n) espèces présentes à l'équilibre à partir des (p) atomes libres s'écrivent sous la forme générale :



La loi d'action de masse correspondante s'écrit :

$$K(T) = \frac{[A_a B_b C_c \dots P_p]}{[A]^a [B]^b \dots [P]^p}$$

Par exemple, la réaction de formation de l'acétylène s'écrira :



La loi d'action de masse correspondante étant :

$$(2) \quad K_{C_2H_2}(T) = \frac{[C_2H_2]}{[C]^2 [H]^2}$$

La détermination de la composition à l'équilibre des (n) espèces constituées à partir de (p) atomes se fera à partir d'un système de (n-p) équations de loi d'action de masse, et des (p) bilans d'atomes.

Le professeur MONTAGNE a démontré que le système d'équations relatif à tout équilibre comportant plus de quatre composants considérés comme des gaz parfaits, ne pouvait généralement pas faire l'objet d'une résolution explicite. Ce résultat est issu du théorème d'ABEL relatif à l'impossibilité de résolution explicite des équations de degré supérieur à quatre.

2.3 - Programme général de calcul mécanographique des équilibres physico-chimiques

De tels calculs, ressortissant des méthodes digitales, ont fait l'objet d'un programme de calcul mécanographique parfaitement général et systématique :

- les méthodes de calcul sont les mêmes pour tous les équilibres, quelles que puissent être les simplifications afférentes à des systèmes chimiques particuliers,

- la nature chimique des molécules monoatomiques et polyatomiques n'est pas précisée a priori pour que les méthodes de calculs deviennent indépendantes des systèmes chimiques envisageables.

Ce programme de calcul mécanographique spécial permet de calculer sur ordinateur électronique BULL GAMMA 30 les caractéristiques physico-chimiques et énergétiques des systèmes en équilibre constitués en maximum de 15 espèces monoatomiques et de 32 espèces polyatomiques arbitraires.

Les données d'introduction de ce programme sont les suivantes :

- température
- pression
- composition en atomes du système de référence
- constitution en atomes de chacune des espèces polyatomiques envisagées à l'équilibre
- constantes thermodynamiques relatives à chacune des espèces polyatomiques (chaleur de formation et constantes d'équilibre)
- constantes thermodynamiques relatives à chacune des espèces monoatomiques (entropie).

A partir de ces données les principaux résultats de calcul de l'équilibre sont les suivants :

- fraction molaire des espèces monoatomiques et polyatomiques
- molarité ou nombre total de molécules dans le système à l'équilibre

- enthalpie, en calories, du système à l'équilibre (le zéro d'enthalpie correspond, arbitrairement, au système de référence Σ_0 : atomes gazeux parfaits à la pression de une atmosphère et à une température égale à zéro degré Kelvin)
- entropie du système à l'équilibre.

3 - METHODE DE CALCUL DES CONSTANTES THERMODYNAMIQUES DES ESPECES A HAUTE TEMPERATURE

Les données thermodynamiques (chaleur spécifique, chaleur de formation, constante d'équilibre) nécessaires au calcul des équilibres physico-chimiques ne sont généralement tabulées que jusqu'à des températures de l'ordre de 1500 - 2000°K ([13] à [20]). Au-delà de ces températures, nous procédons à leur détermination au moyen d'une *méthode fondée sur la thermodynamique statistique*. Nous calculons ainsi les chaleurs spécifiques, les chaleurs de formation, les constantes d'équilibre de formation des différentes espèces présentes à l'équilibre (hydrocarbures, radicaux hydrocarbonés, etc...).

3.1 - Détermination de la chaleur spécifique molaire à pression constante

La théorie cinétique permet, avec l'aide de la statistique quantique de calculer les chaleurs spécifiques des gaz parfaits, et par suite d'interpréter leurs variations avec la température, à partir des données de la spectroscopie.

La molécule animée de mouvement de translation de rotation et de vibration (1) a une chaleur spécifique molaire à pression constante C_p (T) qui dépend de :

- la chaleur spécifique molaire de translation à pression constante C_p^t :

$$C_p^t = \frac{5}{2} R$$

- la chaleur spécifique molaire de rotation à pression constante C_p^r due au mouvement des molécules autour de leur centre de gravité; elle varie avec la structure de la molécule (Fig. II.4). Si la température est suffisamment élevée (quelques centaines de degrés Kelvin) pour que tous les degrés de liberté de rotation entrent en jeu :

$$C_p^r = R \quad \text{pour les molécules polyatomiques linéaires (acétylène Fig. II.4)}$$

$$C_p^r = \frac{3}{2} R \quad \text{pour les molécules polyatomiques non linéaires (éthane, éthylène Fig. II.4),}$$

(1) Le cas de l'excitation n'a pas été retenu en raison de sa faible influence sur la variation des chaleurs spécifiques.

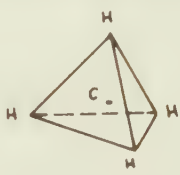
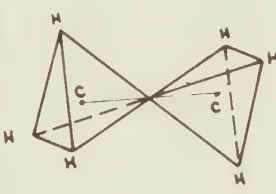
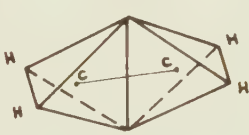
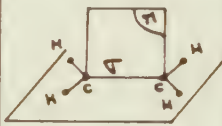
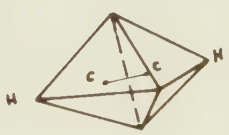
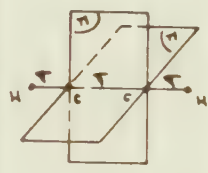
Espèce	Formule	Représentation		Distance C-C	Type de liaison carbone-carbone	Energie de liaison C-C (kcal)
Méthane	CH ₄		1 tétraèdre	-		-
Ethane	C ₂ H ₆		2 tétraèdres ayant un sommet commun	1,55 Å		58
Ethylène	C ₂ H ₄		2 tétraèdres ayant une arête commune	1,33 Å	 hybridation sp ²	100
Acétylène	C ₂ H ₂		2 tétraèdres ayant une face commune (molécule linéaire)	1,20 Å	 hybridation sp	123

FIG. II.4 - STRUCTURE DES HYDROCARBURES GAZEUX EN C₁, C₂

- la chaleur spécifique molaire de vibration à pression constante C_p^v :

$$C_p^v = R \sum_i \sigma_i E \left(\frac{\theta_i}{T} \right)$$

- σ_i représente le nombre de degrés de liberté de vibration de la molécule correspondant à la « température caractéristique » de vibration considérée θ_i

- $\sum_i \sigma_i = 3A-5$ pour les molécules alignées

- $\sum_i \sigma_i = 3A-6$ pour les molécules non alignées

- A : Atomicité ou nombre d'atomes constituant la molécule

- $E\left(\frac{\theta_i}{T}\right)$ est la fonction d'Einstein (cf tables numériques universelles de M. BOLL)

$$- E\left(\frac{\theta_i}{T}\right) = \frac{\left(\frac{\theta_i}{T}\right)^2 e^{-\frac{\theta_i}{T}}}{\frac{\theta_i}{T} - 1}$$

$$- \theta_i = \frac{h \nu_i}{k} \quad \begin{array}{l} h \text{ constante de Planck} \\ k \text{ constante de Boltzman} \end{array}$$

- ν_i est la fréquence propre de vibration de la molécule correspondant à la température caractéristique θ_i . Ces valeurs fournies par des observations spectroscopiques sont connues et tabulées ([11] à [18]) pour les principales espèces hydrocarbonées considérées dans cette étude : *Fig. II.5.*

En résumé l'expression de la chaleur spécifique molaire à pression constante :

$$C_p = C_p^t + C_p^r + C_p^v$$

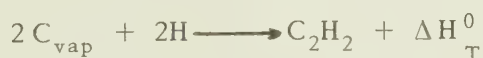
$C_p(T) = \frac{7}{2}R + R \sum_i \sigma_i E\left(\frac{\theta_i}{T}\right)$	- pour les molécules linéaires
$C_p(T) = 4R + R \sum_i \sigma_i E\left(\frac{\theta_i}{T}\right)$	- pour les molécules non linéaires

Les chaleurs spécifiques C_p des principales espèces intervenant dans notre étude ont été ainsi calculées (cf *Fig. II.6.*).

3.2 - Calcul des enthalpies de formation à la température T des molécules à partir des atomes gazeux

Rappelons que, par convention dans notre étude, les atomes gazeux à 0°K et sous une pression de 1 atmosphère constituent l'état de référence (cf paragraphe 2).

Les enthalpies de formation ΔH_T^0 considérées sont donc relatives à des réactions du type :



Espèces	Températures caractéristiques θ_i (°K)	σ_i
CH	4.117	2
CH ₂	2.259 4.343 4.467	1 1 1
CH ₃	643 1.767 4.200 4.316	1 2 1 2
CH ₄	1.879 2.195 4.192 4.345	3 2 1 3
C ₂ H ₆	1.269 1.429 1.712 1.984 2.014 2.144 2.118 2.213 4.194 4.250 4.309	2 1 2 1 1 2 2 1 2 2 2
C ₂ H ₄	1.166 1.357 1.366 1.477 1.778 1.931 2.075 2.335 4.301 4.344 4.424 4.468	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
C ₂ H ₂	880 1.049 2.838 4.730 4.851	2 2 1 1 1

FIG. II.5 - TEMPERATURES CARACTERISTIQUES DE VIBRATION DES ESPECES POLYATOMIQUES

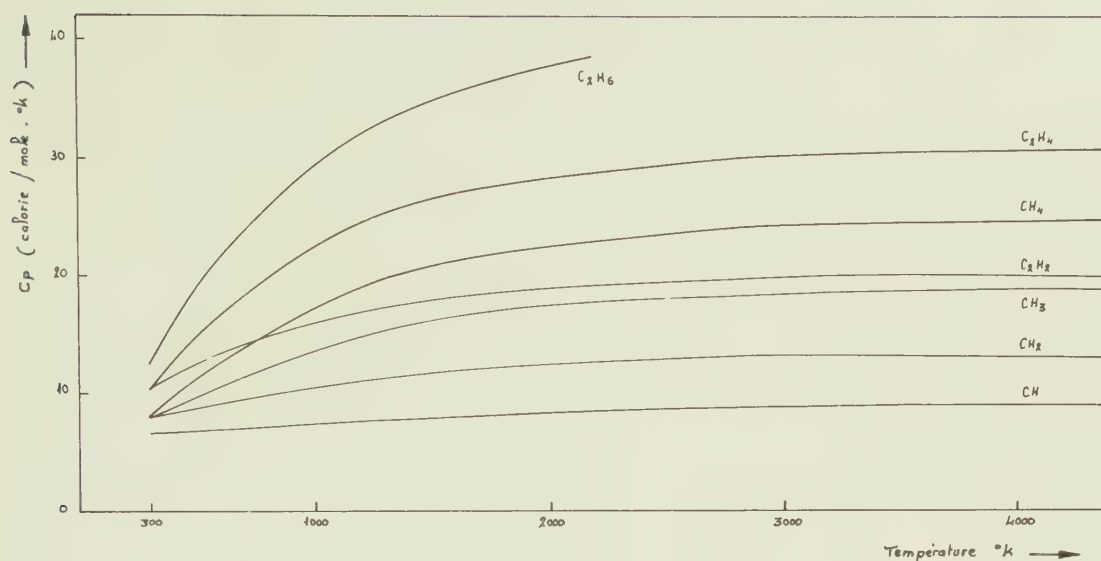


FIG. II.6 - CHALEURS MOLAIRES A PRESSION CONSTANTE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DES ESPECES POLYATOMIQUES

D'après la formule de KIRCHOFF l'enthalpie de formation relative à une espèce à $T^{\circ}\text{K}$ s'écrit :

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_0^0 + \int_0^T \Delta C_p dT$$

ΔH_0^0 enthalpie de formation à 0°K des espèces polyatomiques à partir des atomes gazeux

$$\Delta C_p = C_p(T) - \frac{5}{2} AR$$

A atomicité de la molécule

R constante des gaz parfaits

$C_p(T)$ chaleur spécifique molaire déterminée selon la méthode exposée au paragraphe 3.1 précédent.

Le tableau de la Figure II.7 consigne les enthalpies de formation des principales espèces intéressant notre étude.

3.3 - Calcul des constantes d'équilibre à haute température

Les constantes d'équilibre considérées dans cette étude sont relatives aux équilibres de formation des molécules à partir des atomes à l'état gazeux (cf paragraphe 2) et correspondent donc à des réactions du type :



Réaction	- ΔH_T^0 Kcal/mole					
	0°K	1000°K	2000°K	3000°K	4000°K	5000°K
$2H \rightarrow H_2$	103,2	106,4	108,4	109,9	110,9	111,5
$C + H \rightarrow CH$	81,6	83,7	85,6	86,9	88,1	89,5
$C + 2H \rightarrow CH_2$	207,8	193,7	197,0	198,9	199,6	199,8
$C + 3H \rightarrow CH_3$	293,2	302,1	306,1	307,8	308,5	309,2
$C + 4H \rightarrow CH_4$	392,8	406,0	410,1	410,6	410,9	411
$2C + 2H \rightarrow C_2H_2$	389,6	397,8	400,1	400,6	400,2	400
$2C + 4H \rightarrow C_2H_4$	530,2	546,9	550,8	551	550,6	550

FIG. II.7 - ENTHALPIE DE FORMATION A T°K DES ESPECES POLYATOMIQUES A PARTIR DES ATOMES GAZEUX

La détermination des constantes d'équilibre est effectuée à partir des expressions suivantes :

$$\text{Log } K = - \frac{\Delta G_T^0}{RT} = - \frac{\Delta H_T^0}{RT} + \frac{\Delta S_T^0}{R}$$

où :

- ΔH_T^0 est l'enthalpie de formation déterminée au paragraphe 3.2 précédent

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_0^0 + \int_0^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

- ΔS_0^0 entropie de formation des espèces polyatomiques à partir des atomes. (ΔS_0^0 est pris égal à zéro en général)

$$\Delta C_p = C_p(T) - \frac{5}{2} AR \text{ déterminée au paragraphe 3.1 précédent.}$$

Les constantes d'équilibre de formation, relatives aux principales espèces considérées dans cette étude, sont consignées dans le tableau de la Fig.II.8.

Réaction	2000° K	3000° K	4000° K	5000° K
$2\text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2$	$3,80 \cdot 10^5$	$4,02 \cdot 10^1$	$3,95 \cdot 10^{-1}$	$2,35 \cdot 10^{-2}$
$2\text{C} \rightleftharpoons \text{C}_2$	$2,63 \cdot 10^9$	$7,5 \cdot 10^3$	$2,29 \cdot 10^1$	$5,35 \cdot 10^{-1}$
$3\text{C} \rightleftharpoons \text{C}_3$	$7,95 \cdot 10^{20}$	$3,29 \cdot 10^8$	$1,04 \cdot 10^3$	$2,75 \cdot 10^{-1}$
$\text{C} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}$	$1,62 \cdot 10^3$	$5,37 \cdot 10^0$	$3,45 \cdot 10^{-2}$	$3,80 \cdot 10^{-3}$
$\text{C} + 2\text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_2$	$7,07 \cdot 10^8$	$6,29 \cdot 10^1$	$1,18 \cdot 10^{-2}$	$7,40 \cdot 10^{-5}$
$\text{C} + 3\text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3$	$5,01 \cdot 10^{13}$	$1,01 \cdot 10^3$	$1,90 \cdot 10^{-3}$	$6,60 \cdot 10^{-7}$
$\text{C} + 4\text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_4$	$1,82 \cdot 10^{18}$	$1,94 \cdot 10^3$	$6,31 \cdot 10^{-5}$	$1,50 \cdot 10^{-9}$
$2\text{C} + 2\text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2$	$2,82 \cdot 10^{23}$	$2 \cdot 10^9$	$4,29 \cdot 10^1$	$1,88 \cdot 10^{-3}$
$2\text{C} + 4\text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4$	$8,91 \cdot 10^{26}$	$1,6 \cdot 10^{10}$	$3,90 \cdot 10^{-4}$	$2,00 \cdot 10^{-10}$

FIG. II.8 - CONSTANTES D'EQUILIBRE DE FORMATION A T° K DES ESPECES POLYATOMIQUES
A PARTIR DES ATOMES GAZEUX PARFAITS

4 - CALCUL DES EQUILIBRES CARBONE-HYDROGENE A HAUTE TEMPERATURE

La méthode de calcul mécanographique exposée au paragraphe 2 est appliquée ici au calcul des équilibres physico-chimiques des systèmes composés uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène.

A partir des données température, pression, composition carbone/hydrogène, nature des espèces formées à l'équilibre, les résultats de calcul comportent *la fraction molaire à l'équilibre des espèces monoatomiques et polyatomiques, l'enthalpie et la molarité du système à l'équilibre*. Ces deux dernières caractéristiques qui font totalement défaut dans la littérature seront employées (cf. chapitre IV «Etude expérimentale») à la détermination des conditions expérimentales à réaliser pour obtenir des conditions de température et de pression données.

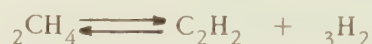
Sous forme de graphiques, les principaux résultats de calcul des équilibres carbone-hydrogène à haute température sont donnés en fonction de la température, de la pression et de la composition carbone/hydrogène. Outre ces paramètres, nous étudierons plus particulièrement l'influence du choix des espèces présentes à l'équilibre; le cas de la présence de carbone solide est examiné. En fonction de ces paramètres, les résultats seront analysés particulièrement en ce qui concerne les teneurs en acétylène dans les principaux cas de «pseudo-équilibres».

4.1 - Influence du choix des espèces envisagées à l'équilibre - Pseudo-équilibres

4.1.1 - Equilibres homogènes -

Dans le cas des équilibres homogènes, c'est-à-dire sans apparition de phase condensée due au carbone solide, plusieurs types de pseudo-équilibres ont été calculés compte tenu du choix des espèces envisagées comme présentes à l'équilibre.

Un premier type de pseudo-équilibre correspond à une réaction équilibrée unique du type :



Seules les espèces méthane, acétylène et hydrogène moléculaire sont présentes à l'équilibre dans cette hypothèse. La teneur en acétylène tend donc vers une fraction molaire limite de 25 %, pratiquement atteinte au-delà de 1500°K (Fig. II.9).

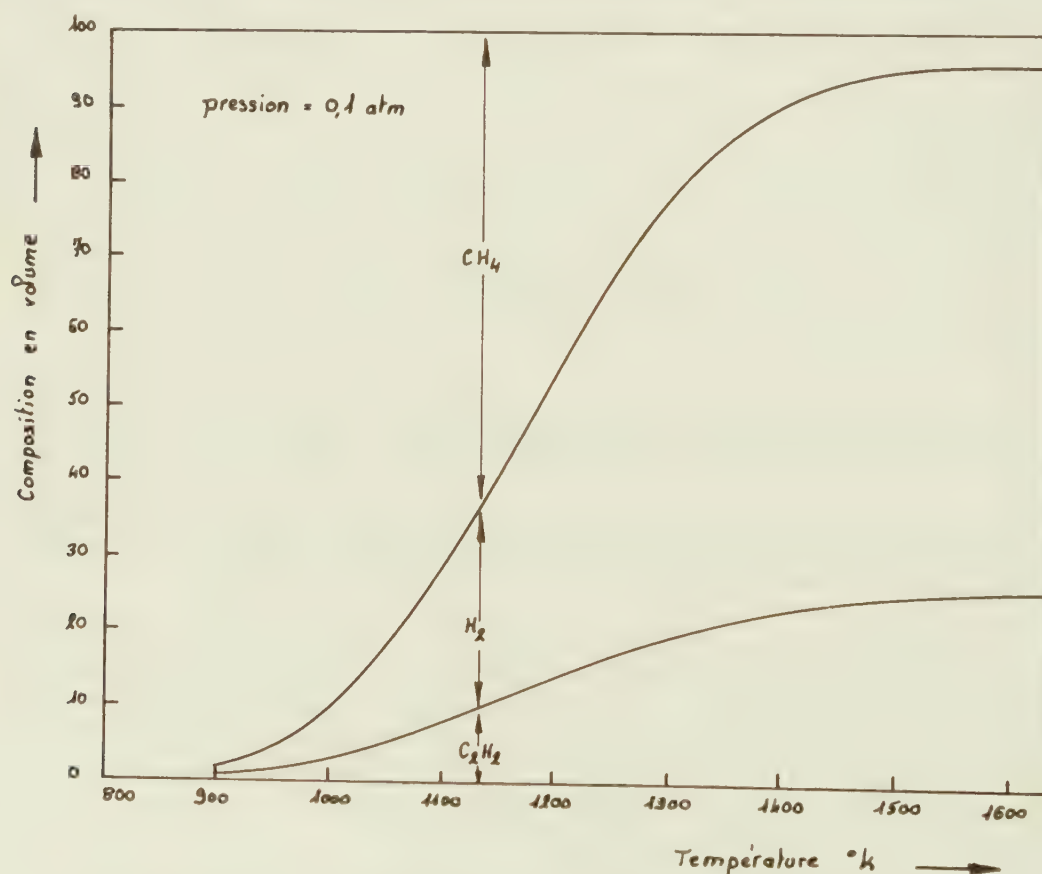


FIG. II.9 - DIAGRAMME DE COMPOSITION DE L'EQUILIBRE $2\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$

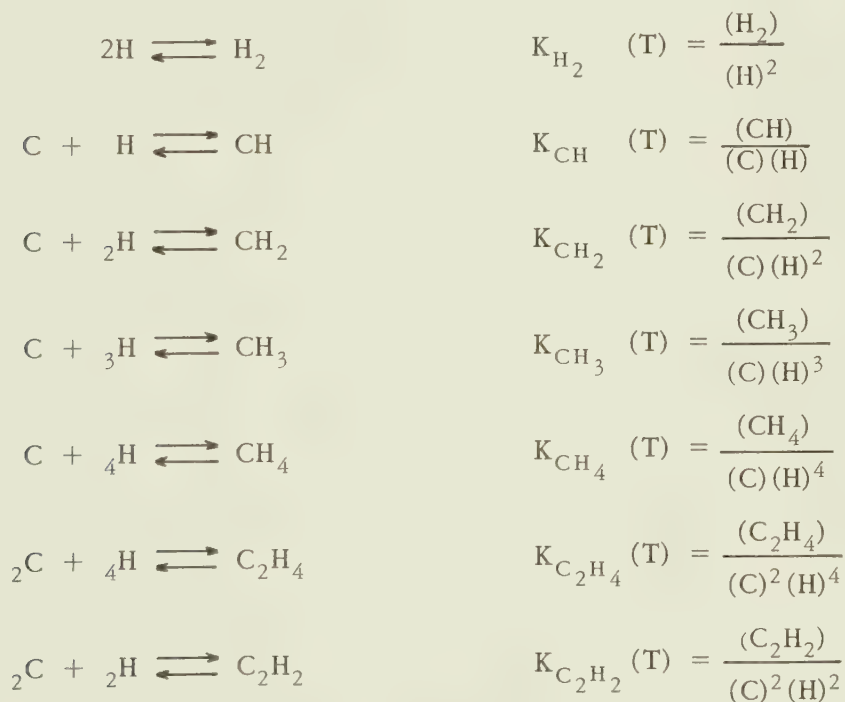
Un tel pseudo-équilibre est utilisé fréquemment ([2], [23], [25], [26]) pour interpréter la formation de l'acétylène dans la pyrolyse du méthane à température modérée. Cependant un tel pseudo-équilibre ne permet pas d'expliquer certains phénomènes; il n'est valable que dans des conditions opératoires telles que d'autres espèces ne puissent se former. Or, les espèces radicalaires et monoatomiques (C , H , CH , CH_2 , CH_3) ne peuvent être négligées à température élevée. Par ailleurs, la pyrolyse du méthane donne lieu dans certaines conditions à la formation d'espèces

transfuges (C_2H_4 , CH , CH_2 , CH_3) dont il convient de tenir compte dans les calculs d'équilibre.

De plus, des espèces à structure complexes polycarbonées à cinétique de formation lente tel que le condensat du carbone, le diacétylène, le benzène, provenant de la décomposition ou la polymérisation de l'acétylène, se forment pour des temps de réaction prolongés.

En conclusion, dans le cadre de notre étude sur la formation de l'acétylène par pyrolyse des hydrocarbures gazeux aux températures supérieures à $2000^\circ K$, le pseudo-équilibre précédent est insuffisant. Il convient de lui substituer des pseudo-équilibres plus complexes dont les calculs ont été effectués au moyen du programme mécanographique (cf. paragraphe 2).

Un deuxième type de «pseudo-équilibre» homogène est calculé (*Fig. II.10*) en postulant les réactions suivantes :



Les résultats de calcul d'équilibre pour un rapport carbone/hydrogène égal à $1/4$ (correspondant à la composition du méthane) sous une pression de $0,1$ atmosphère sont reportés sur la *Fig. II.10*.

Dans ce pseudo-équilibre la teneur en acétylène passe par un maximum de 24% environ à la température de $2200^\circ K$ environ, par opposition au résultat du pseudo-équilibre de la *Fig. II.9* qui ne fait pas apparaître de maximum pour C_2H_2 . On notera que

les radicaux CH , CH_2 , CH_3 , intermédiaires dans la cinétique de la décomposition du méthane, apparaissent à l'équilibre en quantité notable. Aux températures supérieures à 4000°K seules les espèces monoatomiques subsistent et constituent l'essentiel du système en équilibre.

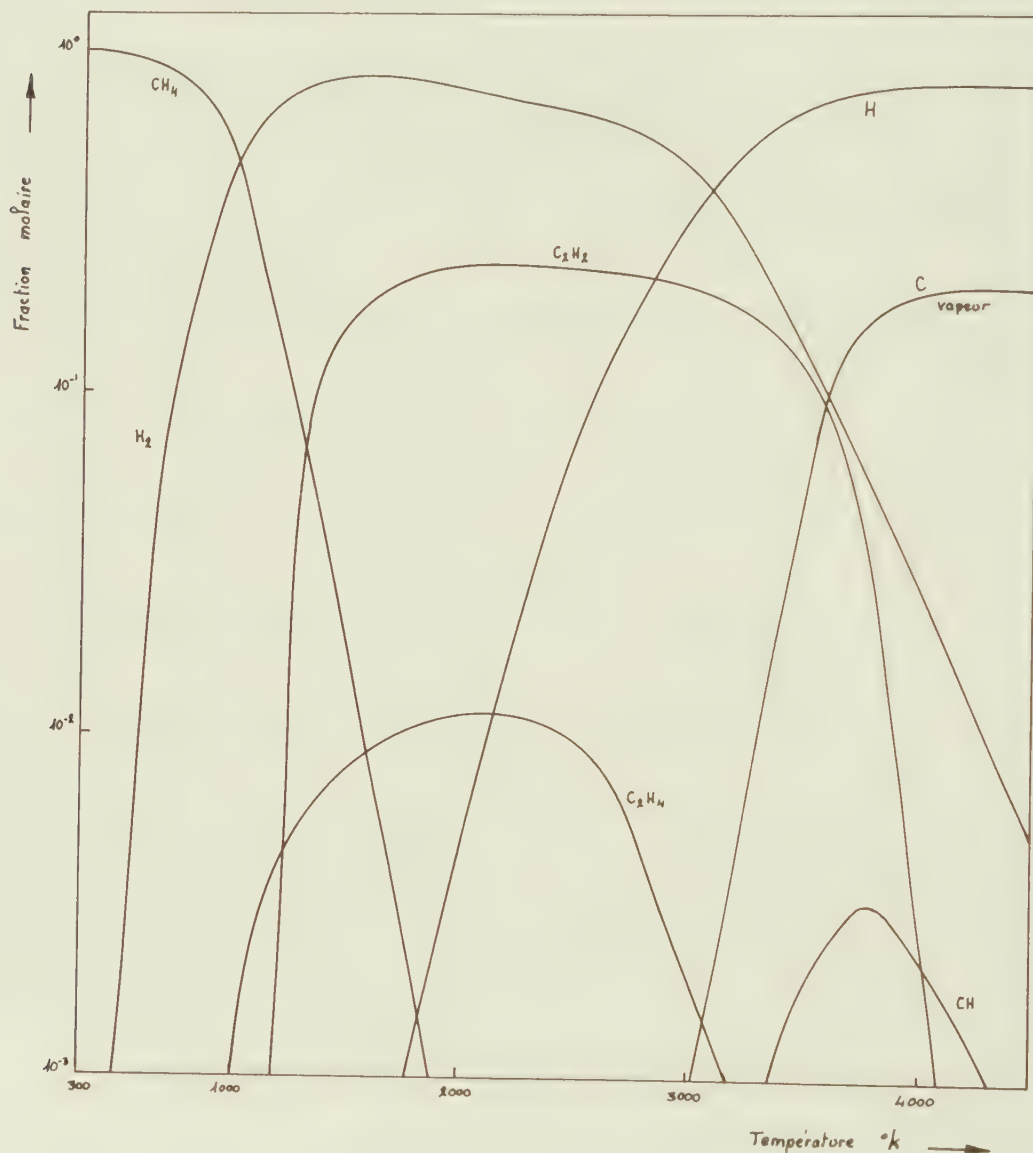


FIG. II.10 - DIAGRAMME DU SYSTEME $\text{C} + 4\text{H}$ EN EQUILIBRE (PRESSION = $0,1 \text{ atm}$)
(Pseudo-équilibre entre : C , H , CH , CH_2 , CH_3 , H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2)

La Figure II.11 correspond aux résultats de calcul d'équilibre dans les mêmes conditions physico-chimiques que celles de la Figure II.10, mais il a été tenu compte en plus de l'existence à l'équilibre du radical C_2H dont les données thermodynamiques ont été évaluées par PLOOSTER et REED [18].

Ce radical se forme au détriment de l'acétylène au-delà de 2000°K et sa fraction molaire passe par un maximum de valeur élevée (10^{-1}) aux environs de 3500°K.

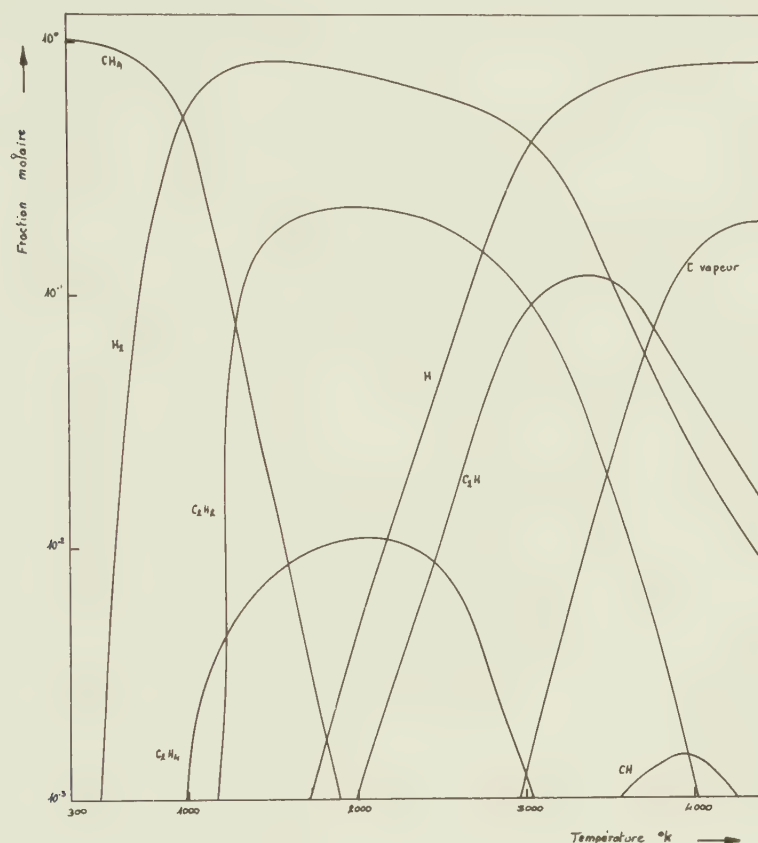
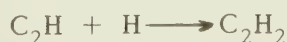


FIG. II.11 - DIAGRAMME DU SYSTÈME C + 4H EN ÉQUILIBRE (PRESSION = 0,1 atm) COMPTE TENU DE C₂H (Pseudo-équilibre entre : C, H, CH, CH₂, CH₃, C₂H, H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₂)

Selon PLOOSTER et REED, ce radical contribuerait à la formation d'acétylène lors du refroidissement des produits du pseudo-équilibre selon la réaction :



Sur la Fig. II.12 on a reporté les résultats des calculs extrêmement complets effectués par DUFF et BAUER [17] compte tenu de 71 espèces susceptibles de se former à l'équilibre (Fig. II.3).

Il convient de noter que la probabilité de formation des espèces à structure complexe, par combinaison de plusieurs « molécules » simples dans un laps de temps réduit, est faible. Ceci conduit à écarter l'hypothèse de leur formation lors de la décomposition thermique *rapide* des hydrocarbures gazeux, méthane, éthane, éthylène, acétylène dans les conditions de notre étude expérimentale (cf. chapitre IV). La Fig. II.13, met en évidence (dans le cas particulièrement sensible d'un système riche en carbone C/H = 1), l'influence, sur la teneur en acétylène à l'équilibre, de la prise en considération ou non des espèces polycarbonées C₆H₆, C₆H₂, C₆H, C₄H₂, C₄H, C₃H; ces dernières espèces, se formant concurremment avec l'acétylène, en diminuant la teneur à l'équilibre.

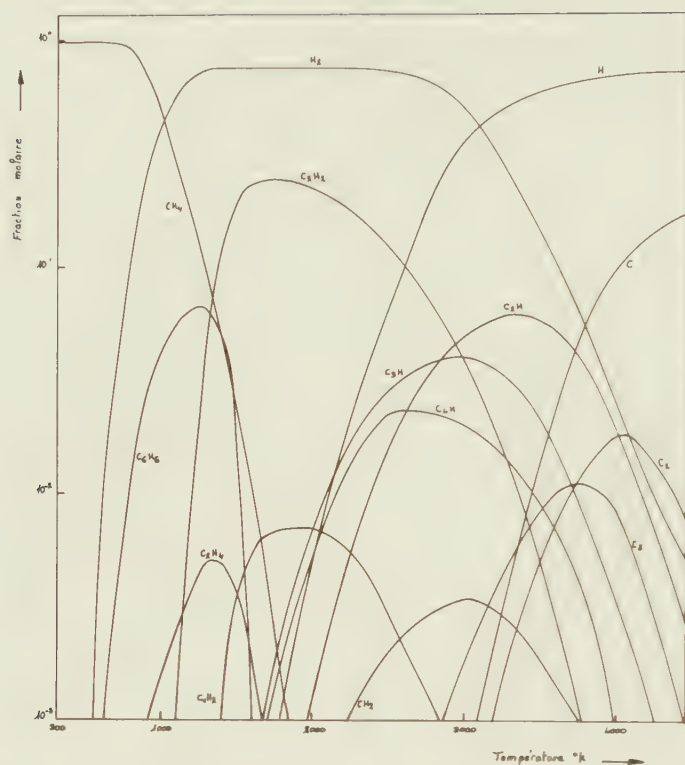


FIG.II.12 - DIAGRAMME DU SYSTEME $C + 4H$ EN EQUILIBRE (PRESSION = 0,1 atm) - D'après DUFF et BAUER)

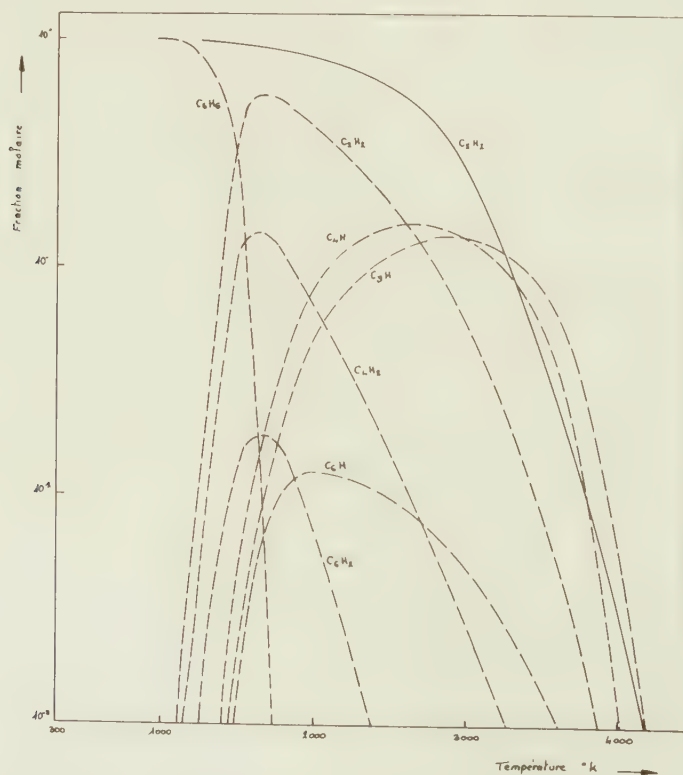


FIG. II.13 - FRACTION MOLAIRE DE C_2H_2 DANS LE SYSTEME $C + H$ EN EQUILIBRE (PRESSION = 0,1 atm) SELON LE TYPE DE PSEUDO-EQUILIBRE CONSIDERE

(———) Pseudo-équilibre entre C , CH , CH_2 , CH_3 , C_2H , H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2)

(- - - -) Pseudo-équilibre entre les mêmes espèces avec en outre C_3H , C_4H , C_6H , C_4H_2 , C_6H_2)

4.1.2 - Equilibres hétérogènes -

Pratiquement dans la pyrolyse des hydrocarbures gazeux, il apparaît fréquemment une phase condensée constituée par du carbone solide. Un cas important de calcul d'équilibre repose sur la possibilité de présence à l'équilibre de carbone condensé.

Lorsque les calculs sont effectués dans cette hypothèse, il apparaît un domaine de température où *l'équilibre est homogène*, constitué d'une phase gazeuse unique, et un domaine de température où *l'équilibre est hétérogène* et comporte outre la phase gazeuse, une phase condensée constituée par du carbone solide.

La phase condensée apparaît pour une température immédiatement inférieure à celle pour laquelle la pression partielle de vapeur de carbone calculée à l'équilibre est égale à la tension de vapeur du carbone; cette tension ne dépend que de la température. La température de transition T_s dépend de la pression et du rapport carbone/hydrogène (Fig. II.14). Lorsque la phase condensée apparaît, la composition de la phase gazeuse devient indépendante du rapport carbone/hydrogène du système et ne dépend plus que de la pression et de la température. Dès que la phase condensée disparaît, la composition de la phase gazeuse dépend non seulement de la pression, la température mais également du rapport carbone/hydrogène du système. On a reporté, à titre d'exemple, sur la Fig. II.15, les résultats de calcul d'un équilibre tenant compte de la formation de carbone condensé. Au-delà de la température de transition $T_s = 3050^\circ\text{K}$, le système devenant homogène, la composition de la phase gazeuse est identique à celle du pseudo-équilibre homogène correspondant à la Fig. II.11.

*
* *

La confrontation des graphiques des Figures II.11 et II.15, correspondant respectivement au pseudo-équilibre sans condensat et avec condensat de carbone, conduit aux observations suivantes :

- lorsque le condensat de carbone est présent, la phase gazeuse est constituée essentiellement, entre 1000° et 2500°K de méthane, d'hydrogène mono- ou diatomique,

- la décomposition du méthane est plus importante, à température égale, lorsque le carbone précipite.

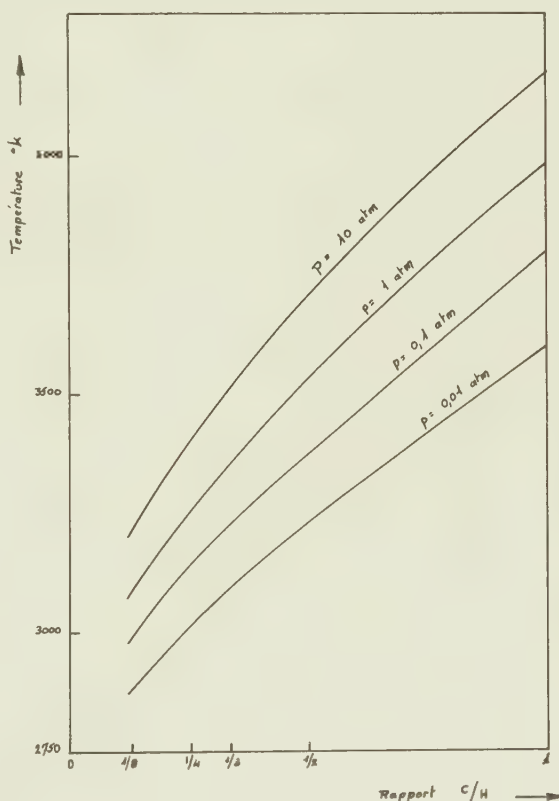


FIG. II.14 - TEMPÉRATURE DE TRANSITION (PRÉCIPITATION DU CARBONE) EN FONCTION DU RAPPORT CARBONE/HYDROGÈNE ET DE LA PRESSION DU SYSTÈME
(Pseudo-équilibre entre C, H, CH, CH₂, CH₃, C₂H, H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₂, C_s)

- La teneur en éthylène atteint une valeur négligeable (10^{-5}) dans l'hypothèse d'un équilibre hétérogène avec condensation du carbone.

- La teneur en acétylène passe par un maximum élevé et à température modérée (23 % - 2000°K) dans l'hypothèse d'un équilibre homogène, comparativement au résultat obtenu dans l'hypothèse d'un équilibre hétérogène (8,5 % à 3000°K).

- L'équilibre homogène apparaît comme un pseudo-équilibre *métastable sursaturé en vapeur de carbone*, qui évoluera spontanément vers l'équilibre avec condensat de carbone.

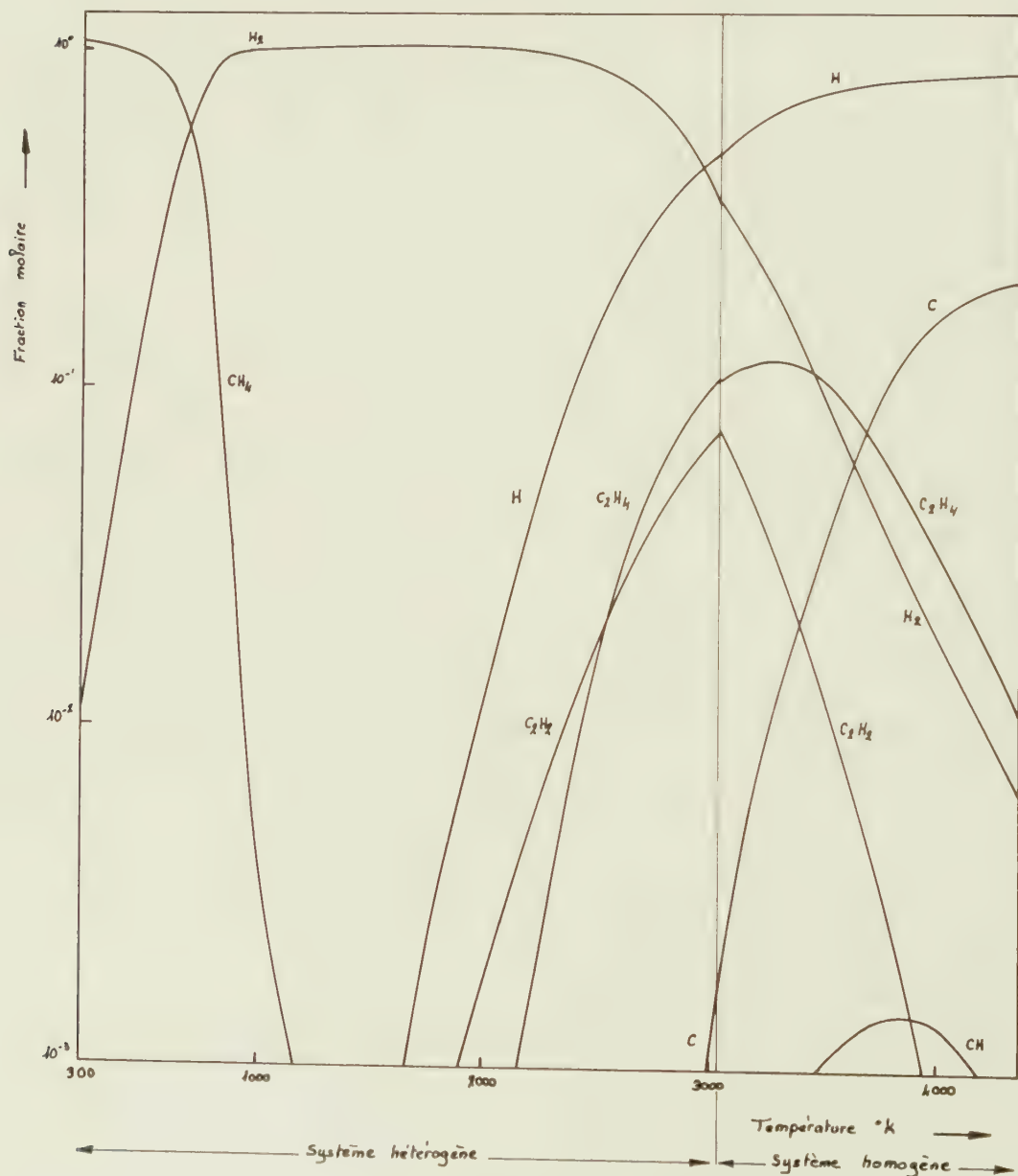


FIG. II.15 - DIAGRAMME DU SYSTEME $C + 4H$ EN EQUILIBRE (PRESSION = 0,1 atm) AVEC APPARITION DE CARBONE CONDENSE
(Pseudo-équilibre entre C , H , CH , CH_2 , CH_3 , $C_2H - H_2$, CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_s)

Afin de récapituler les principales conséquences de l'hypothèse sur les espèces présumées se former à l'équilibre, on a reporté sur les Fig. II.16, II.17 et II.18 respectivement les fractions molaires en acétylène, les enthalpies, le nombre de molécules à l'équilibre ou « molarité », de différents « pseudo-équilibres » caractéristiques correspondants aux groupes d'espèces suivants :

courbe 1 - $\text{CH}_4, \text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_2$

courbe 2 - $\text{C}, \text{CH}, \text{CH}_2, \text{CH}_3, \text{CH}_4, \text{H}_2, \text{H}, \text{C}_2\text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_4$

courbe 3 - $\text{C}, \text{CH}, \text{CH}_2, \text{CH}_3, \text{CH}_4, \text{H}_2, \text{H}, \text{C}_2\text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}$

courbe 4 - $\text{C}, \text{CH}, \text{CH}_2, \text{CH}_3, \text{CH}_4, \text{H}_2, \text{H}, \text{C}_2\text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}, \text{C}_{\text{solide}}$

La température et la valeur du maximum de teneur en acétylène dépendent dans une très large mesure du pseudo-équilibre considéré (Fig. II.16). La teneur en acétylène est d'autant moins grande et à température plus élevée que le pseudo-équilibre est plus stable (pseudo-équilibre du type 4).

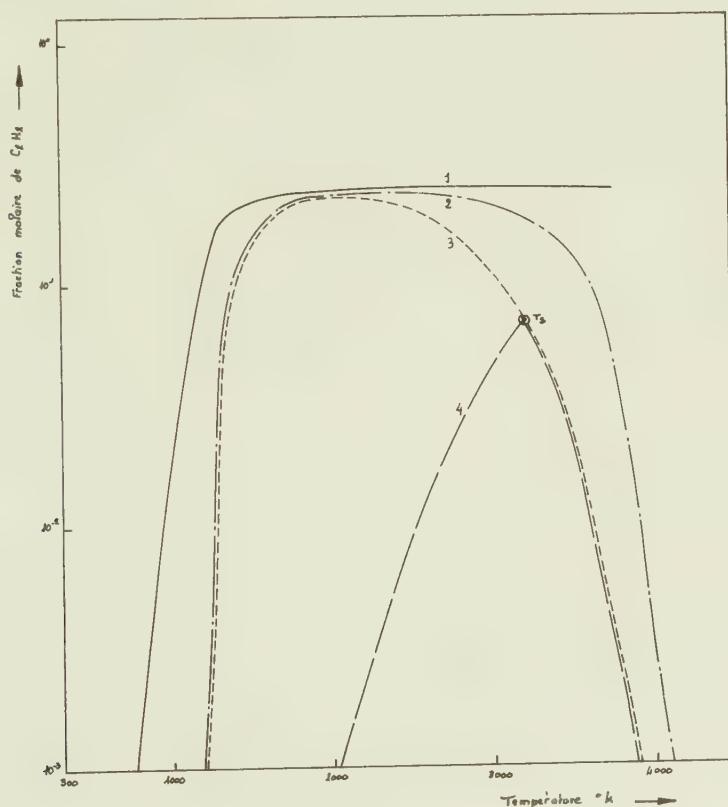


FIG. II.16 - FRACTION MOLAIRES DE C_2H_2 DANS LE SYSTEME $\text{C} + 4\text{H}$ (PRESSION = 0,1 atm)
SELON LE PSEUDO-EQUILIBRE CONSIDERE

1 —————	pseudo-équilibre entre :	$\text{H}_2, \text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_2$
2 - - - - -	-	: $\text{C}, \text{H}, \text{CH}, \text{CH}_2, \text{CH}_3$ ————— C_2H_4
3	-	: ————— C_2H —————
4 ————	-	: ————— C_s

Par contre, les enthalpies et la molarité dépendent dans une moindre mesure du pseudo-équilibre considéré (cf Fig. II.17 et II.18).

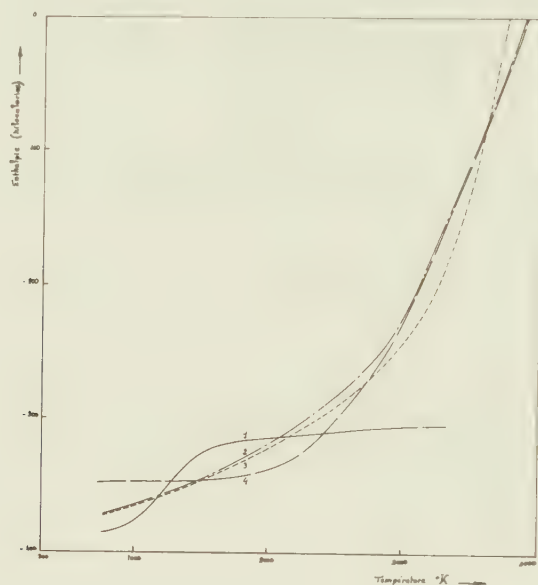


FIG.II.17 - ENTHALPIE DU SYSTEME C + 4H (PRESSION = 0,1 atm) SELON LE PSEUDO-EQUILIBRE CONSIDERE

1 ——— pseudo-équilibre entre : $\text{H}_2, \text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_2$
 2 - - - - - : C, H, CH, CH₂, CH₃ C_2H_4
 3 - - - - - : C_2H C_2H_4
 4 - - - - - : C_2H C_s

(Le zéro d'enthalpie correspond aux atomes gazeux à 0° K - pression = 1 atm)

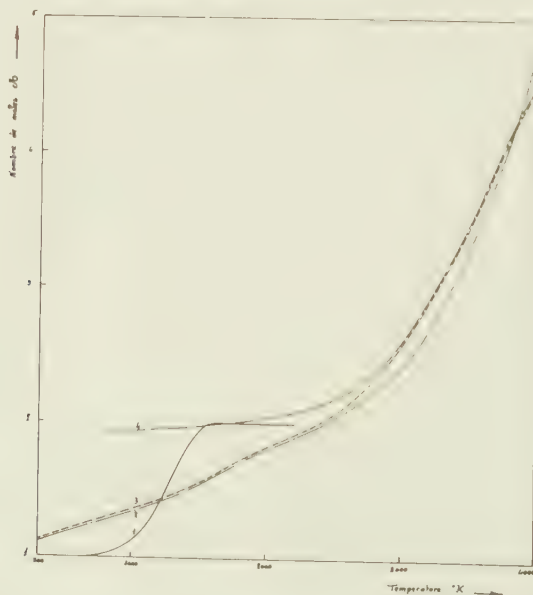


FIG. II.18 - NOMBRE DEMOLECULES DU SYSTEME C + 4H (PRESSION = 0,1 atm) SELON LE PSEUDO-EQUILIBRE CONSIDERE

1 ——— pseudo-équilibre entre : $\text{H}_2, \text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_2$
 2 - - - - - : C, H, CH, CH₂, CH₃ C_2H_4
 3 - - - - - : C_2H C_2H_4
 4 - - - - - : C_2H C_s

Le pseudo-équilibre du type 1 s'applique sous certaines réserves aux températures inférieures à 2000°K (pour lesquelles la dissociation de l'hydrogène peut être négligée) et pour des temps de réaction brefs de l'ordre de la milliseconde (pour éviter la décomposition de l'acétylène).

- Les types 2 et 3 s'appliquent à haute température lorsque les temps de réaction sont suffisamment réduits, pour que le carbone subisse un retard à la condensation.

- Enfin l'équilibre du type 4, avec condensat de carbone, peut être considéré comme l'équilibre limite vers lequel tend le système carbone-hydrogène en passant par les pseudo-équilibres 1, 2, 3, lorsque le temps de réaction est suffisamment long, compte tenu des conditions de température et de pression.

4.2 - Influence de la composition carbone/hydrogène du système sur l'équilibre

Deux cas importants sont à considérer (cf paragraphe 4.1). Dans le domaine des températures où *l'équilibre est homogène* les caractéristiques de composition, d'enthalpie et du nombre de molécules à l'équilibre dépendent du rapport carbone/hydrogène du système chimique envisagé. Par contre, dans le domaine de température où *l'équilibre est hétérogène*, avec présence de condensat de carbone, les caractéristiques de la phase gazeuse sont indépendantes du rapport carbone/hydrogène du système global. Dans ce dernier cas l'accroissement de ce rapport a pour effet d'élever la température de transition T_s et accroît le domaine de température de l'équilibre hétérogène (Fig. II.14).

L'effet de la composition « carbone/hydrogène » du système sur la formation de l'acétylène, l'enthalpie et le nombre de molécules à l'équilibre est analysé (Fig. II.19, II.20, II.21) dans les deux cas types de pseudo-équilibres avec et sans carbone condensé.

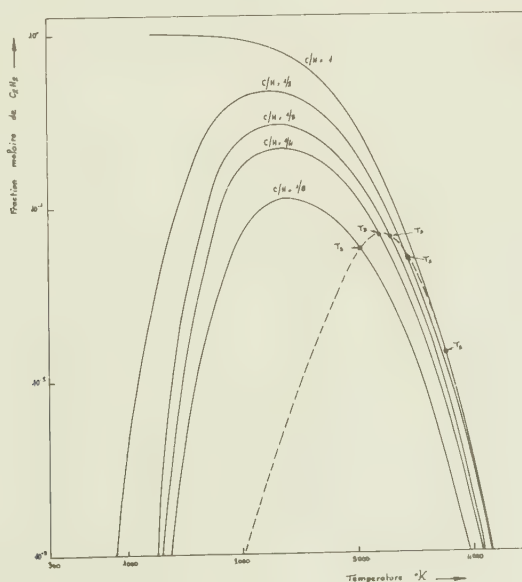


FIG. II.19 - FRACTION MOLAIRES DE C_2H_2 DANS LE SYSTEME EN EQUILIBRE SELON LE RAPPORT CARBONE/HYDROGENE CONSIDERE (PRESSION = 0,1 atm)

(————— pseudo-équilibre entre C, H, CH, CH_2 , CH_3 , C_2H , H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2)
 (- - - - - pseudo-équilibre avec les mêmes espèces et en outre le carbone condensé)

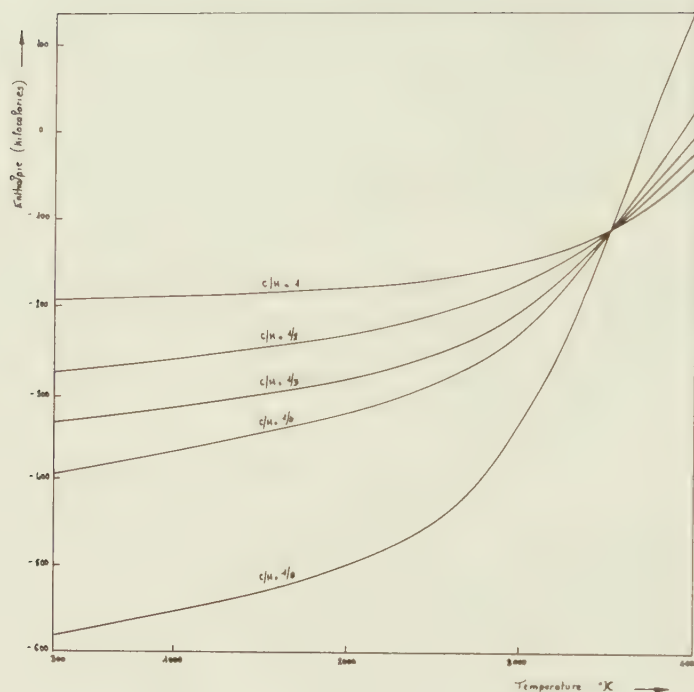


FIG. II.20 - ENTHALPIE DES SYSTEMES EN EQUILIBRE (SANS CARBONE CONDENSE) CONSTITUES DE 1 ATOME DE CARBONE ET 1, 2, 3, 4, 8 ATOMES D'HYDROGENE

(Pseudo-équilibre entre C, H, CH, CH₂, CH₃, C₂H, H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₂ sans carbone condensé)
(Le zéro d'enthalpie correspond aux atomes gazeux à 0° K - p = 1 atm)

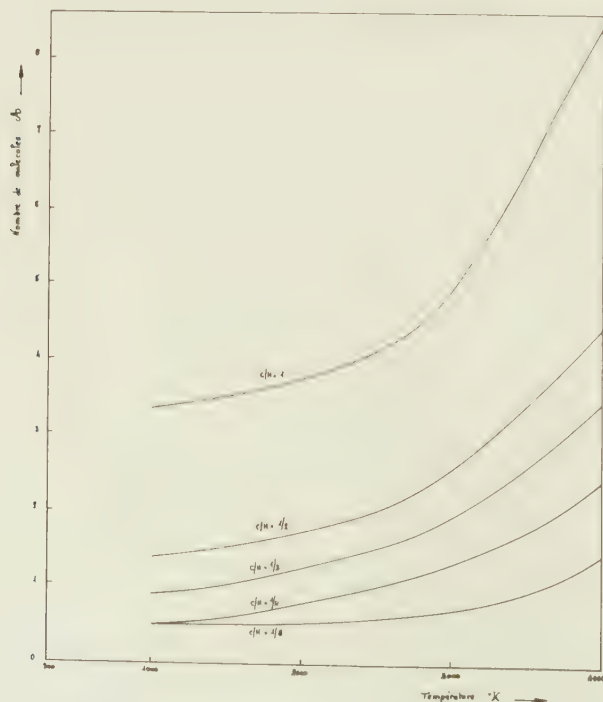


FIG. II.21 - NOMBRE DE MOLECULES DES SYSTEMES EN EQUILIBRE CONSTITUES DE 1 ATOME DE CARBONE ET 1, 2, 3, 4, 8 ATOMES D'HYDROGENE

(Pseudo-équilibre entre C, H, CH, CH₂, CH₃, C₂H, H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₂ sans carbone condensé)

Les rapports carbone/hydrogène $1/4$, $1/3$, $1/2$, 1 , correspondent respectivement au cas du méthane, éthane, éthylène, acétylène qui font l'objet de notre étude expérimentale (chapitre IV). La teneur en acétylène à l'équilibre (Fig. II.19) passe par un maximum dont la valeur croît rapidement avec le rapport carbone/hydrogène dans le cas du pseudo-équilibre métastable sans carbone condensé (courbe en trait plein). Lorsque le carbone précipite, pour une même température, la teneur en acétylène à l'équilibre diminue considérablement et ne dépend plus du rapport carbone/hydrogène dans le domaine de température où le système est hétérogène.

Les enthalpies des divers systèmes de composition carbone/hydrogène variées (Fig. II.20) présentent un point commun à haute température de part et d'autre duquel les effets du rapport carbone/hydrogène sont inversés.

Les nombres de molécules à l'équilibre des systèmes aux températures supérieures à 3000°K (Fig. II.21) sont sensiblement proportionnels au nombre d'atomes constituant le système; en effet, seules les espèces monoatomiques subsistent aux températures élevées.

4.3 - Influence de la pression sur l'équilibre

L'effet de la pression d'équilibre sur la fraction molaire de l'acétylène, l'enthalpie et le nombre de molécules de l'équilibre est analysé (Fig. II.22, II.23, II.24) dans les deux cas types de pseudo-équilibres avec et sans carbone condensé.

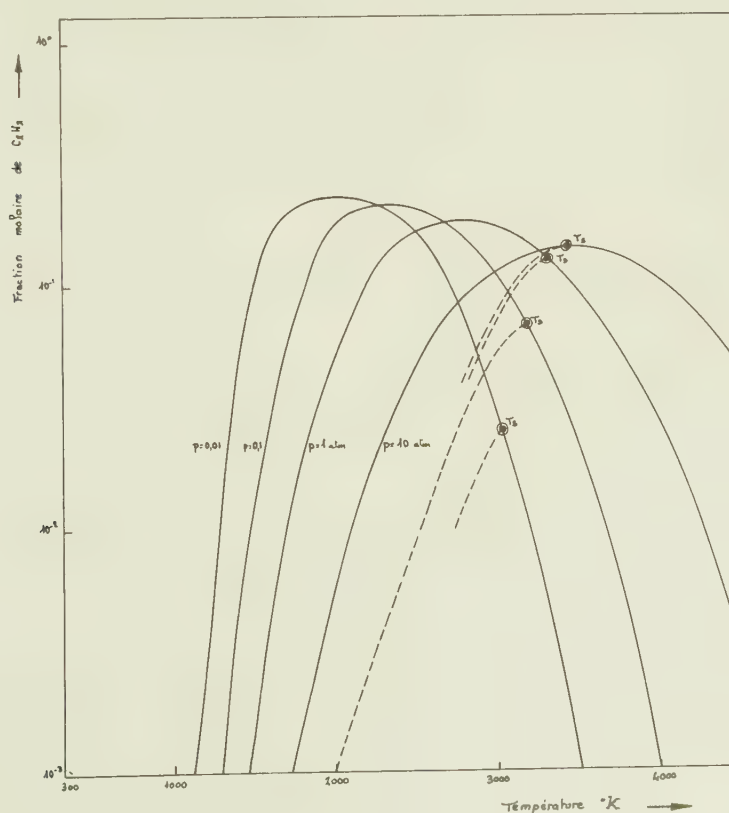


FIG. II.22 - FRACTION MOLAIRES DE C_2H_2 DANS LE SYSTÈME $\text{C} + 4\text{H}$ EN ÉQUILIBRE SOUS DIFFÉRENTES PRESSIONS

(—) pseudo-équilibre entre C , H , CH , CH_2 , CH_3 , C_2H , H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2)
 (---) pseudo-équilibre avec les mêmes espèces et en outre le carbone condensé)

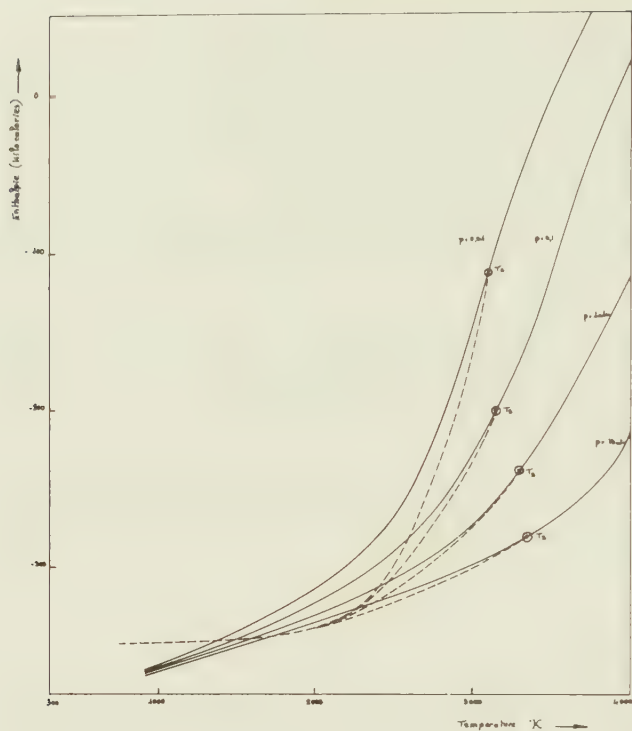


FIG. II.23 - ENTHALPIE DU SYSTEME C + 4H EN EQUILIBRE SOUS DIFFERENTES PRESSIONS

(Le zéro d'enthalpie correspond aux atomes gazeux à 0°K , pression = 1 atm)

(————— pseudo-équilibre entre C, H, CH_2 , CH_3 , C_2H , H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2)

(- - - - - pseudo-équilibre avec les mêmes espèces et en outre le carbone condensé)

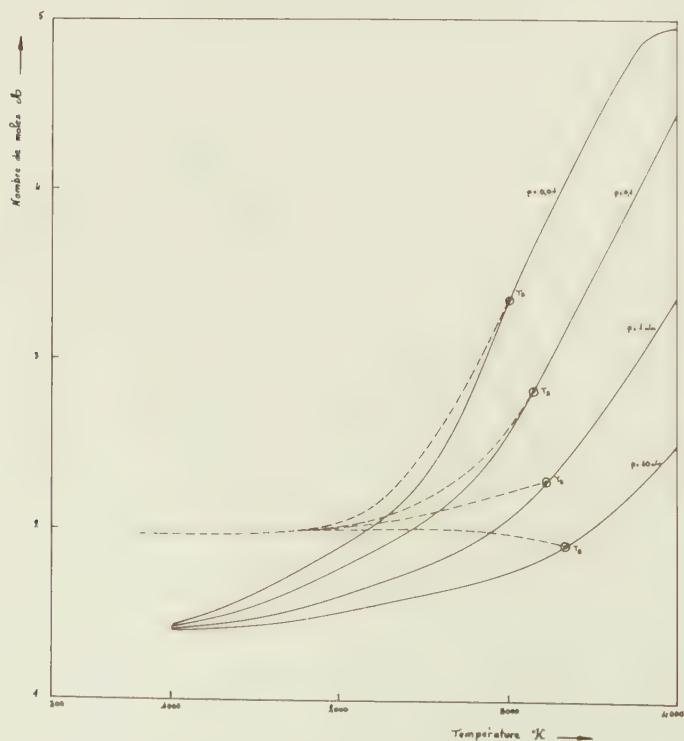


FIG. II.24 - NOMBRE DE MOLECULES DU SYSTEME C + 4H EN EQUILIBRE SOUS DIFFERENTES PRESSIONS

(————— pseudo-équilibre entre : C, H, CH, CH_2 , CH_3 , C_2H , H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2)

(- - - - - pseudo-équilibre avec les mêmes espèces et en outre le carbone condensé)

La valeur maximum de la fraction molaire de l'acétylène à l'équilibre (*Fig. II.22*) est peu sensible à l'effet de la pression. La pression déplace ce maximum vers des températures plus élevées.

Le nombre de molécules à l'équilibre (*Fig. II.23*) et l'enthalpie (*Fig. II.24*) pour une température donnée diminuent sensiblement lorsque la pression est accrue.

Dans l'hypothèse d'un équilibre hétérogène, la pression relève la température de transition T_s et accroît le domaine de température de l'équilibre hétérogène (*Fig. II.14* et *Fig. II.22*).

*
* *

5 - CALCULS DES EQUILIBRES CARBONE-HYDROGENE-OXYGENE A HAUTE TEMPERATURE

Faute de données bibliographiques, nous avons procédé au calcul des équilibres carbone-hydrogène-oxygène à température élevée (2000-4000°K) pour étudier la possibilité de formation de l'acétylène dans de tels équilibres. En effet, seuls des pseudo-équilibres métastables, suffisamment simplifiés pour être calculables manuellement, ont été déterminés par certains auteurs ([24] à [27]) pour interpréter la formation de l'acétylène à température modérée (1000-2000°K) dans les combustions partielles d'hydrocarbure (méthane) avec l'oxygène. De telles combustions sont mises en oeuvre dans de récents procédés industriels (BASF, SBA ...) d'élaboration de l'acétylène. LEROUX, MATHIEU, COCKELBERGS [15], [16] adoptent le schéma réactionnel suivant : une fraction du méthane est brûlée, les calories libérées par cette combustion contribuent à la pyrolyse de la fraction restante de méthane. Le calcul se ramène donc à la détermination du pseudo-équilibre de décomposition, sous pression partielle réduite, du méthane dilué par les produits de combustion en acétylène et hydrogène selon la réaction :



Ce pseudo-équilibre carbone-hydrogène, étudié au paragraphe 4, est extrêmement métastable et conduit à un taux de transformation du méthane trop élevé par rapport aux résultats expérimentaux, ce qui amène les auteurs à envisager des réactions complémentaires de disparition de l'acétylène.

L'introduction de ces réactions complémentaires conduit à un calcul d'équilibre plus complexe, plus stable mais moins favorable à la formation de l'acétylène; cet équilibre constitue en quelque sorte la limite stable vers laquelle tendent les produits de l'équilibre métastable précédent.

En conséquence, le programme général de calcul mécanographique des équilibres physico-chimiques, décrit au paragraphe 2, a été appliqué à la détermination des caractéristiques physico-chimiques et énergétiques des équilibres carbone-hydrogène-oxygène dans des conditions variées et compte tenu des espèces à l'équilibre suivantes :

$\text{C}_1, \text{C}_2, \text{C}_3, \text{CH}, \text{CH}_2, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}, \text{H}_2, \text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_2, \text{O}_2, \text{CO}_2, \text{CO}, \text{H}_2\text{O}, \text{OH}, \text{O}$

Les constantes thermodynamiques correspondant à ces espèces, ont été déterminées selon la méthode exposée au paragraphe 3 pour le domaine de température de 2000 à 4000°K.

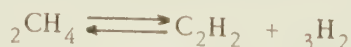
Nous avons effectué les calculs d'équilibre pour des systèmes carbone-hydrogène-oxygène correspondant à des mélanges *méthane*-oxygène en richesse $\mathcal{R}$ variable (*). La proportion carbone/hydrogène est donc constamment égale à 1/4.

Ces calculs des équilibres ont déterminé, d'une part, la composition molaire à l'équilibre et d'autre part, l'enthalpie du système à l'équilibre pour des températures de 1000 à 5000°K, des richesses de 1 à 8 et sous une pression de 1 atmosphère. Une richesse élevée c'est-à-dire un rapport méthane/oxygène élevé est favorable à une élévation de la teneur en acétylène et éthylène à l'équilibre. Cependant, même pour un mélange de richesse 8, la fraction molaire maximale à l'équilibre pour l'acétylène ne dépasse pas de $7,36 \cdot 10^{-2}$ pour une température de 2800°K (Fig. II.25).

Par ailleurs, les calculs d'équilibre pour des pressions de 0,01 à 1 atmosphère et pour une richesse de 4 mettent en évidence l'influence de la pression. Une pression élevée diminue les dissociations, favorise la formation des molécules polyatomiques, diminue l'enthalpie et la molarité du système à l'équilibre pour une température donnée, et relève la température de combustion (Fig. II.26).

Les mélanges méthane/oxygène à richesse voisine de quatre correspondent aux proportions (2 volumes de méthane, 1 volume d'oxygène) utilisées le plus souvent dans les procédés industriels. Pour ces mélanges la formation d'acétylène, dans l'hypothèse d'un tel équilibre, serait négligeable quelle que soit la température et, en particulier dans le cas des combustions (températures voisines de 1000°K). De plus, les températures de combustion théoriques calculées sur les bases de l'équilibre stable sont anormalement basses par rapport aux températures de combustion expérimentales. Ces dernières concordent mieux avec les températures calculées sur les bases de pseudo-équilibres du type (1).

En conclusion ces différents éléments conduisent à abandonner le modèle précédent et à interpréter la formation de l'acétylène dans les combustions partielles sur les bases du pseudo-équilibre métastable :



L'élaboration industrielle de l'acétylène par combustion partielle relève donc essentiellement d'une certaine cinétique chimique; les différents procédés favorisent, en effet, cet équilibre métastable par la mise en oeuvre de temps de réaction extrêmement court, quelques centièmes de seconde, et de pression totale ou partielle faible, pour réduire la décomposition de l'acétylène en ses éléments.

(*) Rappelons que la richesse $\mathcal{R}$ d'un mélange combustible-comburant est définie par :

$$\mathcal{R} = \frac{\left(\frac{\text{mole combustible}}{\text{mole comburant}} \right)}{\left(\frac{\text{mole combustible}}{\text{mole comburant}} \right)_{\text{stoechiométrique}}}$$

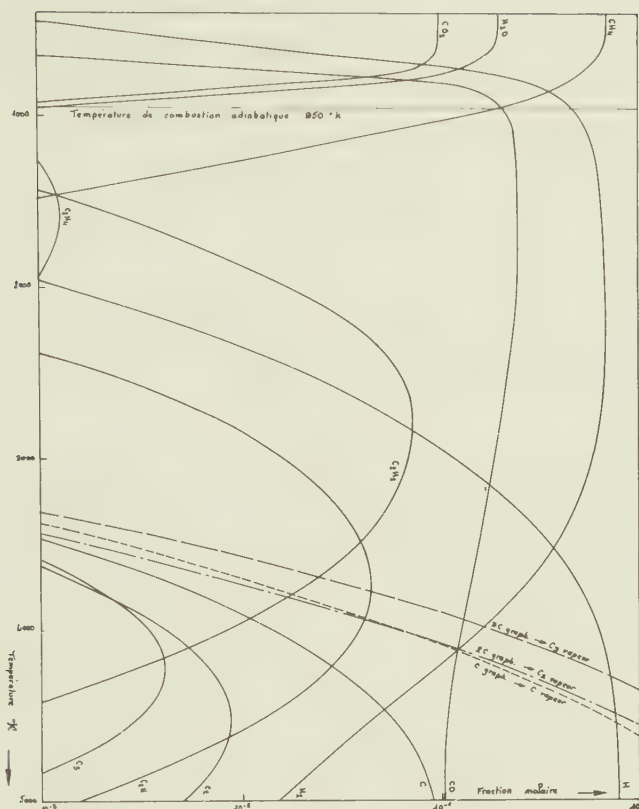


FIG. 11.25 - DIAGRAMME D'EQUILIBRE DU SYSTEME $C + 4H + 0,5 O$ (PRESSION = 1 atm)
(Equilibre entre $C_1, C_2, C_3, CH, CH_2, CH_3, C_2H, H_2, CH_4, C_2H_4, C_2H_2, O, O_2, CO, CO_2, OH, H_2O$)

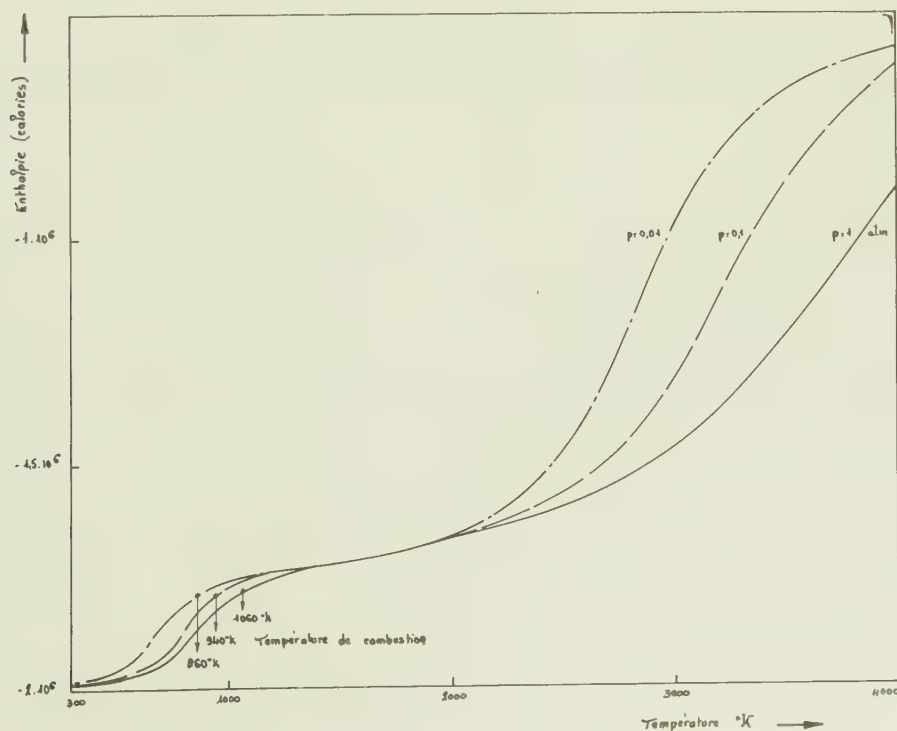


FIG. 11.26 - ENTHALPIE DU SYSTEME $C + 4H + O$ (METHANE-OXYGENE RICHESSE 4) EN EQUILIBRE SOUS DIFFERENTES PRESSIONS - TEMPERATURES DE COMBUSTION THEORIQUES ADIABATIQUES ISOBARES
(Equilibres entre $C_1, C_2, C_3, CH, CH_2, CH_3, C_2H, H_2, CH_4, C_2H_4, C_2H_2, O, O_2, CO, CO_2, OH, H_2O$)
(Le zéro d'enthalpie correspond aux atomes gazeux à $0^\circ K$ pression = 1 atm)

6 - COMPOSITION DES PRODUITS APRES « TREMPE » DES EQUILIBRES CARBONE-HYDROGENE

Les calculs précédents fournissent, entre autres résultats, la composition théorique des systèmes en équilibre à haute température.

Il est intéressant de connaître la composition de ces systèmes ramenés à basse température.

En effet, l'analyse des gaz à haute température est extrêmement difficile qualitativement et a fortiori quantitativement. Elle met en oeuvre le plus souvent des méthodes optiques spectroscopiques complexes.

Aussi expérimentalement ne peut-on connaître aisément par les méthodes classiques d'analyse des gaz que la composition des gaz effluents ayant subi un refroidissement plus ou moins rapide. Pour reconstituer à partir des résultats d'analyse à température ambiante, la composition du système à haute température, il faut, sinon connaître, du moins postuler les réactions secondaires intervenues lors du refroidissement.

Pratiquement pour limiter ces réactions secondaires, les gaz à haute température sont ramenés le plus rapidement possible à basse température, soit au moyen d'un échangeur, soit par mélange avec un tiers corps inerte à basse température, soit enfin par détente avec ou sans travail extérieur. Cette opération, appelée « trempe », « fige » les réactions à cinétiques lentes. C'est ainsi que la décomposition de l'acétylène, formé à haute température, peut être limitée par refroidissement brutal des produits de l'équilibre à haute température.

6.1 - Hypothèses relatives à la « trempe » des produits de réaction

Dans le cadre de notre étude les espèces considérées à l'équilibre peuvent être regroupées en deux catégories :

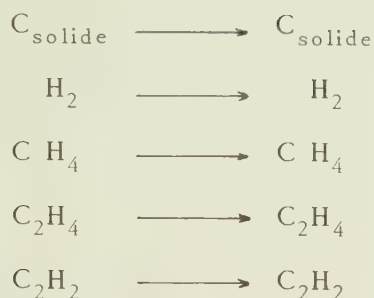
molécules : C_{solide} , H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2

atomes et radicaux : C_{gaz} , H , CH , CH_2 , CH_3 , C_2H

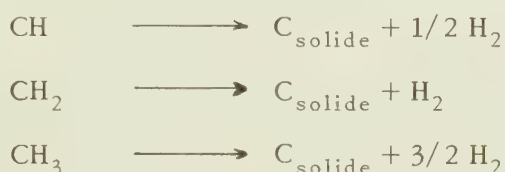
La considération de différents éléments permet de prévoir dans une certaine mesure les évolutions de ces espèces lors du refroidissement. Parmi ces éléments il faut citer d'une part la structure des molécules, la nature et l'énergie des liaisons interatomiques, et d'autre part, les vitesses comparées des réactions et du refroidissement.

Afin de prédéterminer la composition à basse température à partir des résultats de calculs de composition à haute température, nous avons adopté les évolutions les plus probables et les plus couramment admises ([1], [7], [8], [9], [10], [18], [19]) suivantes :

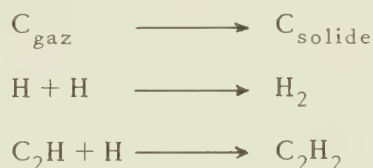
- Stabilité de certaines molécules :



- Décomposition de certains radicaux :



- Recombinaison de certains radicaux et atomes :



Cette dernière recombinaison, postulée par PLOOSTER et REED [18] engendre au cours du refroidissement une quantité d'acétylène additionnelle en sus de l'acétylène formé à l'équilibre à haute température.

A partir de la composition des systèmes en équilibre à haute température déterminée au paragraphe 4 et des hypothèses concernant les évolutions en cours de la « trempe », il est alors possible de procéder au calcul de la composition théorique des produits de l'équilibre à haute température ramenés après « trempe » à basse température.

Nous étudierons plus particulièrement l'influence, sur la teneur en acétylène dans les produits de réaction, du choix des espèces postulées présentes à l'équilibre, et des paramètres composition, pression et température.

6.2 - Influence du type de pseudo-équilibre considéré

On a reporté sur la *Figure II.27* la fraction molaire de l'acétylène dans les produits ramenés à température ambiante après « trempe », en fonction de la température initiale T_i du système, et ce pour un certain nombre de pseudo-équilibres caractérisés chacun par le choix des espèces considérées comme formant le pseudo-équilibre :

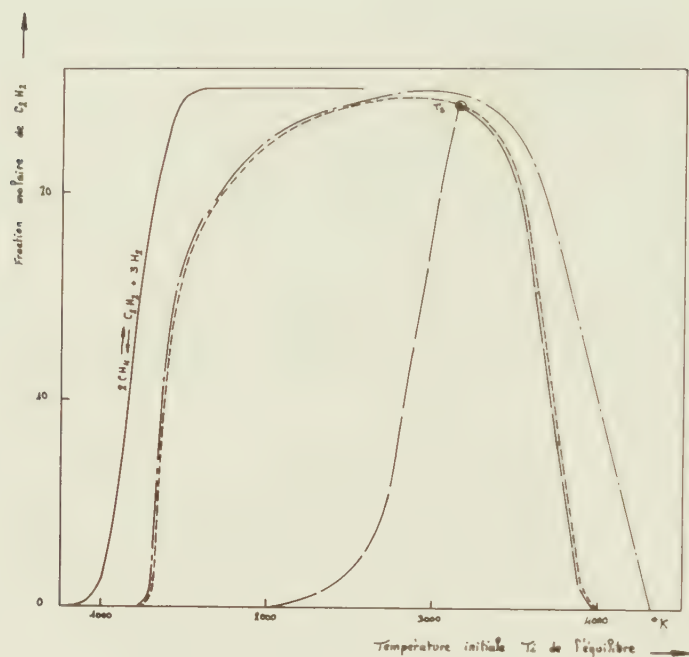


FIG. II.27 - FRACTION MOLAIRES DE C_2H_2 DANS LE SYSTEME $C + 4H$ RAMENE A BASSE TEMPERATURE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE INITIALE T_1 DE L'EQUILIBRE POUR DIFFERENTS TYPES DE PSEUDO-EQUILIBRE (PRESSION = 0,1 atm)

- 1 _____ pseudo-équilibre entre : H_2, CH_4, C_2H_2
 2 _____ : C, H, CH, CH_2, CH_3 _____ C_2H_4
 3 _____ : _____ C_2H _____
 4 _____ : _____ C_s

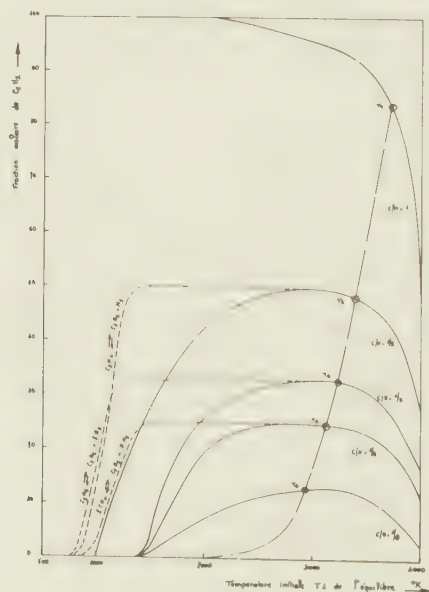


FIG. II.28 - FRACTION MOLAIRES DE C_2H_2 DANS LE SYSTEME RAMENE A BASSE TEMPERATURE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE INITIALE T_1 DE L'EQUILIBRE POUR DIFFERENTS RAPPORTS CARBONE/HYDROGENE (PRESSION = 0,1 atm)

- 1 ----- pseudo-équilibre entre : H_2, C_2H_2 et CH_4 ou C_2H_6 ou C_2H_4
 2 _____ : $C, H, CH, CH_2, CH_3, C_2H - H_2, CH_4, C_2H_2, C_2H_4$
 3 _____ : _____ C_s

- 1 - Pseudo-équilibre entre : H_2, CH_4, C_2H_2
- 2 - Pseudo-équilibre entre : $C, H, CH, CH_2, CH_3, CH_4, C_2H_4, C_2H_2, H_2$
- 3 - Pseudo-équilibre entre : $C, H, CH, CH_2, CH_3, C_2H, CH_4, C_2H_4, C_2H_2, H_2$
- 4 - Pseudo-équilibre entre : $C, H, CH, CH_2, CH_3, C_2H, CH_4, C_2H_4, C_2H_2, H_2, C_{solide}$

La température et la valeur du maximum de la teneur en acétylène dépendent dans une très large mesure du pseudo-équilibre considéré.

On constate l'importante contribution du radical C_2H à la formation de C_2H_2 par recombinaison lors du refroidissement du système.

Le maximum de teneur en acétylène est d'autant moins élevé et se situe à température d'autant plus élevée que le pseudo-équilibre est plus stable (c'est-à-dire lorsqu'on passe du pseudo-équilibre 1 au pseudo-équilibre 4).

Rappelons que le pseudo-équilibre 1 est valable pour un système composé initialement de méthane et à température inférieure à 2000°K de sorte que la dissociation de l'hydrogène puisse être négligée. Les types 2 et 3 sont valables aux températures supérieures dans le cas où le carbone subit un retard à la condensation.

Enfin l'équilibre 4, avec condensation du carbone, peut être considéré comme le cas limite vers lequel tend le système carbone-hydrogène en passant par les cas 1, 2 et 3 lorsque le temps de réaction est suffisamment prolongé.

6.3 - Influence de la composition carbone/hydrogène du système

On a reporté sur la *Figure II.28* la fraction molaire de C_2H_2 dans le système ramené à température ambiante après « trempe » en fonction de la température initiale T_i de l'équilibre et ce pour un certain nombre de compositions caractérisées par le rapport carbone/hydrogène. Dans le cas du pseudo-équilibre homogène (courbes 1 et 2) la teneur en acétylène dépend considérablement du rapport C/H du système, par opposition au cas du pseudo-équilibre hétérogène (courbe 3) avec précipitation du carbone, où elle est indépendante du rapport C/H .

6.4 - Influence de la pression

La courbe (*Fig. II.29*), représentant la fraction molaire de C_2H_2 , subit une translation vers les températures plus élevées sous l'action de la pression sans que la valeur du maximum soit sensiblement affectée.

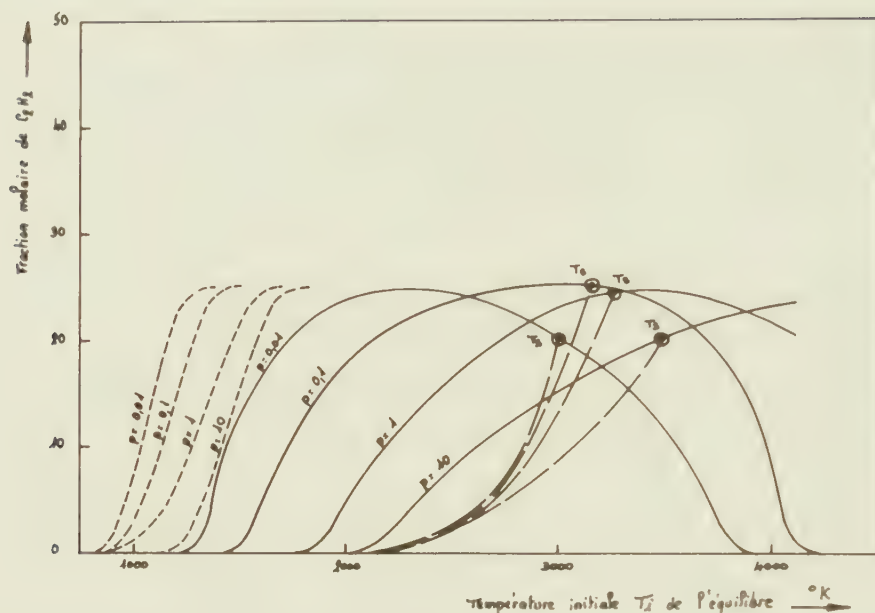


FIG. II.29 - FRACTION MOLAIRES DE C_2H_2 DANS LE SYSTEME $C + 4H$ RAMENE A BASSE TEMPERATURE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE INITIALE T_i DE L'EQUILIBRE POUR DIFFERENTES PRESSIONS

- 1 - - - - - pseudo-équilibre entre : CH_4, C_2H_2, H_2
 2 - - - - - : $C, H, CH, CH_2, CH_3, C_2H$ C_2H_4
 3 - - - - - : C_s

Fondés sur les lois de la thermodynamique, les calculs d'équilibre précédents permettent de prédéterminer les conditions favorables à la formation de l'acétylène dans les systèmes hydrocarbonés aux températures supérieures à 2000°K.

Nous avons montré que pour un même système et pour une température et une pression données, il existe une multiplicité de « pseudo-équilibres », chacun d'entre eux étant défini par la donnée des espèces présentes dans le pseudo-équilibre.

Les principes de la « méthode aux atomes » et du programme de calcul mécanographique des équilibres physico-chimiques sont rapportés dans ce chapitre.

Les calculs des compositions, des enthalpies et des molarités de pseudo-équilibres caractéristiques ont été effectués dans le cas des systèmes carbone-hydrogène et carbone-hydrogène-oxygène. Ces calculs ont permis d'étudier systématiquement l'influence des paramètres pression, température, composition selon la nature du pseudo-équilibre considéré.

D'une manière générale, les pseudo-équilibres les plus instables - correspondant à une enthalpie libre élevée - sont les plus favorables à la formation de l'acétylène. A partir de la composition de l'équilibre à haute température, il est alors possible de déterminer la composition des produits de l'équilibre après un refroidissement rapide ou trempe. Les résultats théoriques ainsi obtenus seront confrontés avec les résultats de l'étude expérimentale (cf. chap. IV).

CHAPITRE III

CINETIQUE DE LA FORMATION DE L'ACETYLENE A HAUTE TEMPERATURE

L'étude thermodynamique précédente nous a fourni un certain nombre de données prévisionnelles sur la formation de l'acétylène dans les systèmes hydrogène-carbone en équilibre à haute température (2000 - 5000°K). Ces résultats peuvent s'appliquer à la réaction du carbone avec l'hydrogène et à la pyrolyse des hydrocarbures méthane, éthane, éthylène, acétylène.

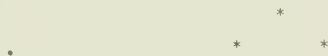
Cependant les résultats de l'étude précédente, fondée sur le postulat de l'équilibre thermodynamique, ne s'appliquent pas aux cas gouvernés par la cinétique chimique, c'est-à-dire, lorsque les temps impartis aux réactions sont insuffisants pour que le système chimique puisse atteindre un certain équilibre. Ceci concerne spécialement la pyrolyse des hydrocarbures gazeux.

La notion de «pseudo-équilibres» nous a toutefois permis d'introduire, dans une certaine mesure, un aspect cinétique dans les calculs d'équilibre : les pseudo-équilibres apparaissent comme des étapes successives, au cours de l'évolution du système en réaction vers un degré de stabilité croissant.

C'est ainsi que lors de la pyrolyse du méthane, par exemple, on peut considérer que le pseudo-équilibre suivant constitue un premier degré de réaction, valable surtout à basse température :



Dans un deuxième degré de réaction, l'acétylène formé se décomposant et se polymérisant, le système évoluera vers un pseudo-équilibre où apparaissent le carbone vapeur, des radicaux et espèces polycarbonées. Enfin dans un troisième degré de réaction le carbone vapeur en excès se condense, et le système évolue vers un pseudo-équilibre à haute stabilité avec condensat de carbone.



Complétant les données de la thermodynamique, l'étude cinétique suivante fournit des données sur la formation de l'acétylène en fonction du temps, au cours des pyrolyses à haute température des hydrocarbures gazeux méthane, éthane, éthylène, acétylène.

De nombreuses études ([21], [22], [23], [24], [25], [26]) ont établi que l'acétylène est un intermédiaire de réaction dans la décomposition thermique de ces hydrocarbures. La présence d'acétylène en quantité appréciable provient d'un écart important entre, d'une part la vitesse de formation, relativement rapide, à partir de ces

hydrocarbures gazeux, et d'autre part, sa vitesse de décomposition (ou de polymérisation), comparativement lente.

Cependant *les données cinétiques* de la pyrolyse des hydrocarbures n'ont été établies que pour des températures inférieures à 2000°K environ.

Compte tenu de certaines réserves sur la validité de l'extrapolation de ces données à des températures supérieures à 2000°K, il est possible de les utiliser dans le cadre de notre étude pour prédéterminer sinon quantitativement du moins qualitativement les conditions de formation de l'acétylène en fonction du temps, au cours des réactions de pyrolyse (isotherme ou adiabatique à température évolutive) des hydrocarbures étudiés.

*
* *
*

Le principe mis en oeuvre dans la recherche expérimentale analysée dans le chapitre IV de cette étude, consiste à produire la pyrolyse d'un hydrocarbure gazeux par mélange avec un gaz inerte (argon) porté préalablement à très haute température au moyen d'un arc électrique dans un chalumeau à plasma; le mélange étant effectué, *l'évolution ultérieure du système* est sensiblement *adiabatique* dans les conditions expérimentales.

Un cas limite intéressant de cette évolution adiabatique est celui de *l'évolution isotherme*.

Ceci est pratiquement réalisé lorsque une mole d'hydrocarbure est diluée dans un très grand nombre (supérieur à cent) de moles de gaz inerte.

Dans le cas général, l'évolution est *adiabatique non isotherme* et la température évolue au fur et à mesure de l'état d'avancement de la réaction. En effet, lorsque l'hydrocarbure se décompose en acétylène, la réaction étant endothermique, le mélange en réaction se refroidit.

Ces problèmes peuvent être traités analytiquement, si l'on postule que les données cinétiques, obtenues relativement à basse température entre 1000 et 2500°K, peuvent être extrapolées aux températures plus élevées.

1 - DONNEES ET ETUDES ANTERIEURES SUR LA CINETIQUE DES PYROLYSES D'HYDROCARBURES A HAUTE TEMPERATURE

Nous limitons notre recherche bibliographique aux données établies dans les conditions de température les plus élevées (1000-2500°K). On en déduira les schémas réactionnels, les constantes de vitesse, et les ordres de réaction les plus probables en vue de leur utilisation, après extrapolation, à des températures plus élevées.

Selon les notations adoptées dans ce chapitre, d'une manière générale, la décomposition d'une espèce chimique selon une réaction d'ordre n est gérée par la loi :

$$\frac{dc}{dt} = -k c^n$$

dans laquelle :

c est la concentration de l'espèce considérée molaire exprimée en mole/litre

k la constante de vitesse

t le temps exprimé en secondes

La constante de vitesse affecte la forme générale :

$$k = A \exp \left(-\frac{E}{RT} \right)$$

A le facteur de fréquence

E énergie d'activation exprimée en cal/mole

$R = 1,987$ cal/mole °K

T = température absolue en °K

1.1 - Données sur la décomposition thermique du méthane

Il est établi ([22], [23], [25], [26]) que la décomposition thermique du méthane en acétylène, dans un domaine de température de 500 à 2000°K, s'effectue suivant une *réaction du premier ordre* par l'intermédiaire de radicaux et des hydrocarbures stables éthane et éthylène.

KASSEL [28] détermine pour la constante de vitesse l'expression suivante :

$$k = 7,3 \cdot 10^{11} \exp \left(-\frac{79.500}{RT} \right)$$

Cette valeur est adoptée par LEROUX, MATHIEU et COEKELBERGS [25], [26] pour interpréter la formation de l'acétylène dans la combustion partielle du méthane de 1200 à 1700°K.

KRAMER et HAPPEL [29] ont déterminé la constante suivante :

$$k = 10^{11,23} \exp \left(-\frac{71.700}{T} \right)$$

Cette expression extrapolée pour des températures élevées (2000-4000°K) est utilisée par ANDERSON et CASE [2] pour interpréter les résultats de la pyrolyse du méthane par mélange à de l'hydrogène préalablement porté à très haute température au moyen d'un arc électrique dans un chalumeau à plasma.

KUNUGI, TAMURA, NAITO [24] déterminent au moyen d'un montage à écoulement de gaz dans un four, la vitesse de pyrolyse du méthane de 1400 à 1700°K :

$$k = 10^{12,836} \exp \left(-\frac{88.500}{RT} \right)$$

Dans un domaine de températures plus élevées (1670-2050°K) VOLOKHONOVICH et ses collaborateurs [21], [37] ont déterminé au moyen d'un tube à choc la constante de vitesse suivante :

$$k = 10^{13,65} \exp \left(-\frac{91.000}{RT} \right)$$

Compte tenu de ces données, nous adopterons pour la décomposition thermique du méthane, un schéma réactionnel du *premier ordre*, un *facteur de fréquence* de 10^{12} et une *énergie d'activation* de 80 kcal/mole (Fig. III.1).

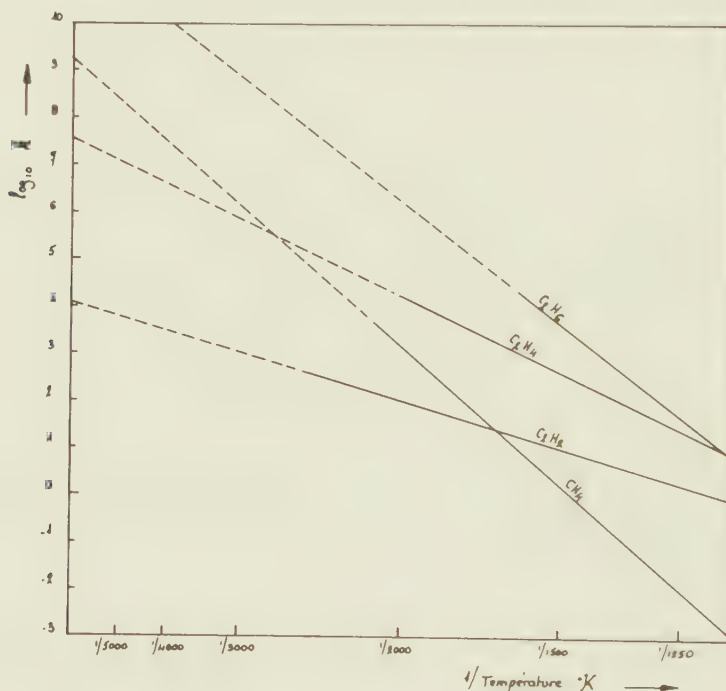


FIG. III.1 - DIAGRAMME D'ARRHENIUS - PYROLYSE DES HYDROCARBURES, METHANE, ETHANE, ETHYLENE ET ACETYLENE (REACTION DU 1^{er} ORDRE)

1.2 - Données sur la décomposition thermique de l'éthane

La décomposition thermique de l'éthane est extrêmement rapide en regard de celle du méthane. Elle s'effectue suivant une réaction du premier ordre.

HEPP, SPESSARD et RANDALL [21], [35] ont déterminé la valeur de la constante de vitesse pour des températures de 900 à 1000°K :

$$k = 10^{14,02} \exp \left(-\frac{69.700}{RT} \right)$$

SKINNER et BALL [35] donnent l'expression suivante :

$$k = 10^{17,68} \exp \left(-\frac{86.000}{RT} \right)$$

Cette valeur est adoptée par LEROUX, MATHIEU et COEKELBERGS [25], [26] pour leur étude sur la combustion partielle du méthane de 1200 à 1700°K.

Enfin au moyen du tube à choc entre 1160 et 1580°K VOLOKHONOVICH et collaborateurs [21], [37] déterminent :

$$k = 10^{14} \exp \left(-\frac{69.000}{RT} \right)$$

En conséquence, nous adopterons dans notre étude *pour la décomposition thermique de l'éthane* un schéma de réaction du *premier ordre*, un *facteur de fréquence* de 10^{14} et une *énergie d'activation* de 70 Kcal/mole (Fig. III.1).

1.3 - Données sur décomposition thermique de l'éthylène

Il est assez généralement admis que la décomposition thermique de l'éthylène s'effectue suivant une *réaction du premier ordre*. Pour la constante de vitesse correspondante SKINNER et SOKOLOSKI [30] donnent l'expression suivante :

$$k = 10^{9,87} \exp \left(-\frac{46.500}{RT} \right)$$

LEROUX, MATHIEU, COEKELBERGS [25], [26] déterminent une valeur assez voisine valable pour des températures de 1200 à 1700°K :

$$k = 10^{9,75} \exp \left(-\frac{46.500}{RT} \right)$$

VOLOKHONOVICH et collaborateurs [21], [37] déterminent au moyen d'un tube à choc l'expression valable de 1250 à 1850°K :

$$k = 10^{8,41} \exp \left(-\frac{40.000}{RT} \right)$$

En conséquence, dans le cadre de notre étude, nous adopterons pour la décomposition thermique de *l'éthylène* un schéma réactionnel du *premier ordre*, un *facteur de fréquence* de 10^9 et une *énergie d'activation* de 45 Kcal/mole (Fig. III.1).

1.4 - Données sur la décomposition thermique de l'acétylène

KUNUGI, TAMURA, NAITO [24] pour interpréter la formation d'acétylène dans la pyrolyse du méthane entre 1400 et 1700°K, et VOLOKHONOVICH et collaborateurs [21], [37] dans l'étude du comportement de l'acétylène dans un tube à choc de 1600 à 2500°K adoptent un *schéma réactionnel du premier ordre* et proposent respectivement comme constante de vitesse :

$$k = 10^{4,521} \exp \left(-\frac{25.400}{RT} \right) \quad \text{et} \quad k = 10^{6,23} \exp \left(-\frac{30.000}{RT} \right)$$

Cependant la plupart des auteurs adoptent un *schéma réactionnel du deuxième ordre* :

- GREENE, TAYLOR et PATTERSON [32] au moyen d'un tube à choc dans un domaine

de température de 1800 à 2500°K déterminent pour la constante de vitesse, l'expression :

$$k = 8.10^8 \exp \left(- \frac{30.000}{RT} \right)$$

- BRADLEY et KISTIAKOWSKY [33] au moyen d'un tube à choc également déterminent pour des températures comprises entre 1800 et 2700°K une expression de la constante de vitesse de la forme :

$$k = 10^{11,5} \exp \left(- \frac{43.800}{RT} \right)$$

- ATEN et GREENE [31] trouvent par la méthode du tube à choc entre 1300 et 2500°K:

$$k = 10^{9,89} \exp \left(- \frac{39.000}{RT} \right)$$

- PALMER et DORMISH [27], pour combler l'intervalle de température qui existe entre les expérimentations faites au tube à choc et celles réalisées par écoulement dans des fours, étudient la pyrolyse de l'acétylène à 1500°K au moyen d'un appareillage et d'une méthode d'exploitation très élaborés; la constante de vitesse ainsi déterminée a pour expression :

$$k = 3,2 \cdot 10^{11} \exp \left(- \frac{50.000}{RT} \right)$$

- Enfin ANDERSON et CASE [2] après un examen bibliographique retiennent pour interpréter leurs résultats l'expression :

$$k = 7,73 \cdot 10^8 \cdot T^{\frac{1}{2}} \exp \left(- \frac{32.000}{T} \right)$$

On retiendra dans le cadre de notre étude les données suivantes pour la décomposition thermique de l'acétylène :

- pour une réaction du *premier ordre* un facteur de fréquence de 10^5 et une énergie d'activation de 29 kcal/mole,

- pour une réaction du *deuxième ordre* un facteur de fréquence de 10^{10} et une énergie d'activation de 35 kcal/mole (Fig. III.1).

2 - CINETIQUE DES PYROLYSES ISOTHERMES

Au cours de l'étude expérimentale développée dans le chapitre IV de notre étude, lorsque la pyrolyse de l'hydrocarbure est effectuée par mélange avec une grande masse de gaz non réactif à haute température (jet de plasma d'argon), en dépit des réactions endothermiques ou exothermiques se déroulant au sein du mélange, l'évolution de ce dernier peut être considérée comme adiabatique et quasi-isotherme. Une telle hypothèse est de nature à simplifier dans une large mesure l'analyse mathématique de la cinétique des réactions dont nous rappellerons l'essentiel ci-après.

2.1 - Décomposition thermique suivant une réaction du premier ordre

Ce cas concerne la pyrolyse du méthane, de l'éthane, de l'éthylène et selon certains auteurs, de l'acétylène également (cf paragraphe 1 précédent).

Rappelons que si l'on appelle x la concentration molaire de l'hydrocarbure dans le système, exprimée en nombre de moles par litre, et k_1 la constante de vitesse (en secondes⁻¹) l'équation de vitesse s'écrit : $-\frac{dx}{dt} = k_1 x$.

Si x_o est la concentration initiale, il vient : $\text{Log} \frac{x_o}{x} = k_1 t$.

En appelant n et n_o ⁽¹⁾ les fractions molaires correspondantes à x et x_o l'expression précédente s'écrit encore :

$$\text{Log} \frac{n_o}{n} = k_1 t$$

Les résultats de calcul de la pyrolyse isotherme à 3000°K du méthane ont été reporté sur la *Fig. III.5*, la constante de vitesse k_1 correspondant aux données bibliographiques extrapolées à cette température.

2.2 - Décomposition thermique suivant une réaction du deuxième ordre

L'équation de vitesse de réaction s'écrit dans le cas d'une réaction du deuxième ordre :

$$-\frac{dx}{dt} = k_2 x^2$$

il vient (k_2 étant exprimé en litres mole⁻¹ seconde⁻¹)

$$\frac{x_o - x}{x x_o} = k_2 t$$

soit encore en faisant apparaître les fractions molaires, données directement par l'analyse :

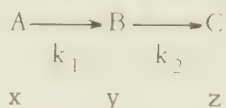
$$\frac{n_o - n}{n_o n} \frac{RT}{P} = k_2 t$$

Il est généralement admis que la pyrolyse de l'acétylène s'effectue suivant une réaction du deuxième ordre; les résultats de calcul de la pyrolyse de l'acétylène à 3000°K ont été reportés sur la *Fig. III.5*, la constante de vitesse k_2 correspondant aux données bibliographiques extrapolées à cette température.

(1) La fraction molaire à la température T est identique à la fraction molaire à la température ambiante, donnée par l'analyse, si le système ne subit pas de changement de molarité au cours du refroidissement précédant l'analyse.

2.3 - Formation de l'acétylène au cours de la pyrolyse des hydrocarbures

Dans la pyrolyse d'un hydrocarbure, la formation de l'acétylène peut être considérée comme résultant de deux réactions successives ayant des vitesses différentes, selon le schéma :



La transformation de l'hydrocarbure A (méthane, éthane, éthylène) en acétylène B s'effectue suivant une réaction du premier ordre avec une constante de vitesse k_1 de valeur relativement élevée. Postulons tout d'abord que l'acétylène B se décompose en C (carbone et hydrogène ou polymère) selon un schéma réactionnel du premier ordre également, avec une constante de vitesse k_2 plus petite que k_1 .

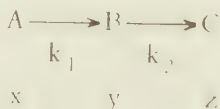
Si l'on appelle x, y, z , les concentrations molaires respectives de A, B, C les équations de vitesse s'écrivent :

$$\left. \begin{array}{l} -\frac{dx}{dt} = k_1 x \\ -\frac{dy}{dt} = -k_1 x + k_2 y \end{array} \right\} \text{ d'où } \frac{dy}{dt} = -k_2 y + k_1 x_0 \exp(-k_1 t)$$

En admettant que pour $t = 0$: $x = x_0$, $y = 0$, $z = 0$ l'intégration fournit l'expression de la concentration molaire y de l'acétylène en fonction du temps :

$$y = \frac{k_1 x_0}{k_2 - k_1} \exp(-k_2 t) \left[\exp[(k_2 - k_1)t] - 1 \right]$$

Si l'on reprend le schéma :



La décomposition de l'hydrocarbure A (méthane, éthane, éthylène) en B (acétylène) est du premier ordre. Dans l'hypothèse d'une décomposition de l'acétylène B suivant une réaction du deuxième ordre, le système d'équation de vitesse s'écrit alors :

$$\text{d'où } \frac{dy}{dt} = -k_2 y^2 + k_1 x_0 \exp(-k_1 t)$$

L'intégration par transformées de LAPLACE de cette équation différentielle de RICATTI conduit à une solution difficilement utilisable parce que mettant en oeuvre des fonctions de BESSEL d'espèces et d'ordres variés.

2.4 - Influence de la température sur la conversion du méthane en acétylène

Postulant un schéma réactionnel comportant deux réactions successives du premier ordre, on a reporté sur la *Figure III.2* les résultats de calcul concernant la formation de l'acétylène en fonction du temps dans le cas de la pyrolyse isotherme du méthane. Les constantes de vitesse utilisées correspondent aux données bibliographiques extrapolées aux températures élevées (*Fig. III.1*).

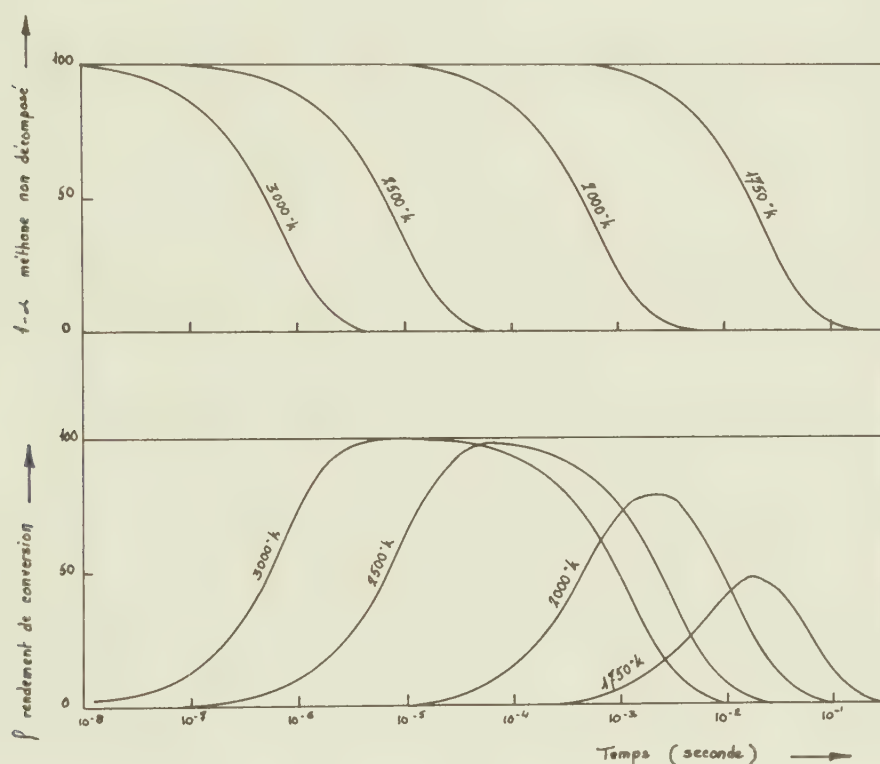


FIG. III.2 - CONVERSION DU METHANE EN ACETYLENE PAR PYROLYSE ISOTHERME

La fraction des molécules de méthane transformées en acétylène (rendement de conversion ρ *) présente un maximum d'autant plus élevé et plus méplat que la température de pyrolyse est elle-même plus élevée. Ce résultat prévisible qualitativement compte tenu des valeurs respectives des constantes de vitesse (*Fig. III.1*) montre que les hautes températures (2500°K - 3000°K) sont favorables à la conversion du méthane en acétylène dans la mesure où le processus opératoire permet de contrôler des temps de réaction inférieurs au millième de seconde. L'emploi de température de pyrolyse supérieure à 3000°K prolonge le palier du maximum de conversion mais réduit encore les temps optimaux de réaction.

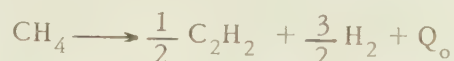
(*) Rendement de conversion ρ du méthane en acétylène : pourcentage des molécules de méthane transformées en acétylène.

3 - CINETIQUE DES PYROLYSES ADIABATIQUES NON ISOTHERMES

Dans le cas expérimental de la pyrolyse adiabatique d'un hydrocarbure par un jet de plasma (cf chapitre IV), l'évolution adiabatique du système en réaction n'est généralement pas isotherme; la formation de l'acétylène à partir des autres hydrocarbures étant fortement endothermique abaisse la température du système.

3.1 - Pyrolyse adiabatique du méthane

L'aspect thermodynamique et physico-chimique de l'évolution du système peut être analysé sur un diagramme enthalpie-température tel que celui de la Fig. III.3 si l'on postule le schéma réactionnel suivant (*):



L'enthalpie du système hydrocarboné, constitué initialement de une molécule de méthane, est reportée en fonction de la température et ce pour différentes valeurs du taux d'avancement α de la décomposition du méthane, α étant défini par la relation :



En l'absence de gaz non réactif (argon) diluant, l'évolution adiabatique du système s'effectuerait suivant une horizontale isenthalpique.

Pour tenir compte de la présence de (n) molécules d'argon on peut reporter à la partie inférieure du même diagramme l'enthalpie des (n) molécules d'argon (**) en fonction de la température (non représentée sur la Fig. III.3 pour limiter les dimensions du graphique). Il est alors aisé de suivre l'évolution en composition et température du système résultant du mélange de (n) moles d'argon portées à haute température avec une mole de méthane initialement à la température ambiante.

Dans le cas le plus général le point représentatif du système en évolution se déplace, en fonction du taux α de la décomposition du méthane, sur une courbe assimilable à une droite oblique dans le cas particulier où le gaz est de l'argon.

- Au point ① le système comprend (n) moles d'argon à la température T_1 et une mole de méthane à la température ambiante T_0 .

- Au point ② le mélange argon-méthane a pris une température moyenne T_2 .

- Au point ③ le système est constitué de (n) moles d'argon, de $(1 - \alpha)$ moles de méthane de $\frac{\alpha}{2}$ moles d'acétylène et $3 \frac{\alpha}{2}$ moles d'hydrogène provenant de la dé-

(*) Aux températures élevées il conviendrait de tenir compte de la dissociation de l'hydrogène moléculaire.

(**) Cette méthode peut être généralisée pour tout autre gaz que l'argon en reportant la courbe enthalpie - température du gaz considéré.

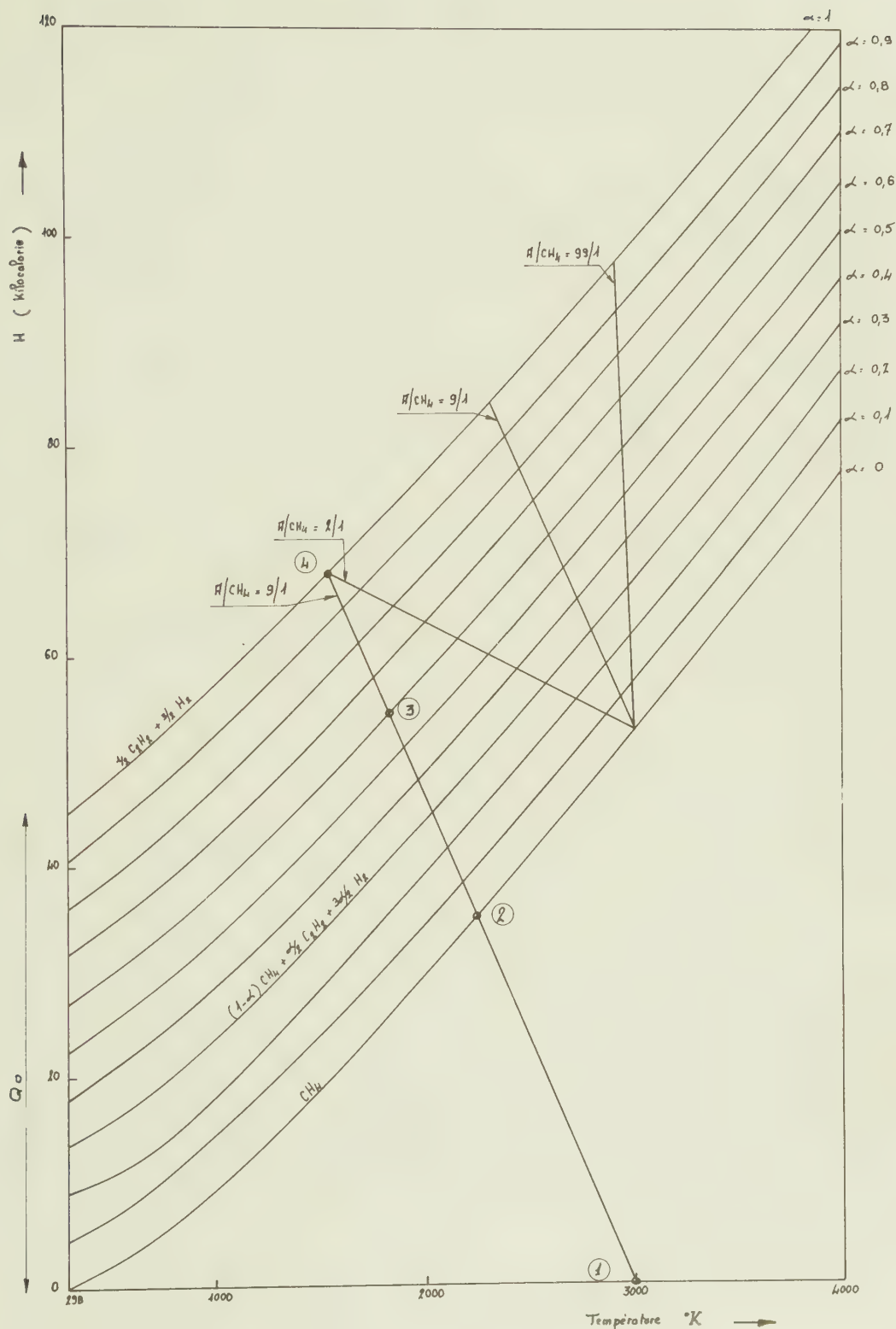


FIG. III.3 - DIAGRAMME ENTHALPIE-TEMPERATURE DES PRODUITS DE PYROLYSE DE 1 MOLE DE METHANE SELON LA REACTION : $CH_4 \rightarrow \frac{1}{2} C_2H_2 + \frac{3}{2} H_2$

composition de la fraction α du méthane. La température s'est abaissée de T_2 à T_3 .

- Au point ④ la réaction est totale, le système ne contient plus que de l'acétylène et de l'hydrogène et de l'argon, la température s'est abaissée de T_3 à T_4 .

Plus le nombre (n) de moles d'argon est grand, plus l'évolution tend à être isotherme et par conséquent sera représentée par une droite verticale. Partant d'un système à la température de 3000°K contenant une mole de méthane mélangée avec un nombre variable de molécules d'argon présentes (99, 9 ou 2) l'évolution du système s'effectuera suivant les droites «99,9,2», tracées sur le diagramme de la Fig. III.3.

L'étude cinétique de la pyrolyse adiabatique peut être effectuée à partir de cette représentation. Pour tenir compte de la variation de vitesse de réaction due à la décroissance de la température, on est conduit à effectuer un calcul «pas à pas» en décomposant l'évolution en une succession de réactions isothermes pour lesquelles la vitesse de réaction reste constante et de valeur connue.

Les résultats de calcul de la décomposition *adiabatique* d'un mélange de proportion (argon/méthane égal à 9/1), la température initiale étant $T_i = 3000^\circ\text{K}$, ont été reportés sur la Figure III.5 afin de les comparer à ceux de la décomposition *isotherme* à $T = 3000^\circ\text{K}$ du même mélange. Dans le cas de la décomposition adiabatique la température diminue du fait de la formation endothermique de l'acétylène; en conséquence la décomposition du méthane et corrélativement la formation de l'acétylène est sensiblement réduite, à temps de réaction égal, par rapport à celles de la réaction isotherme.

3.2 - Pyrolyse adiabatique de l'acétylène

Un diagramme analogue peut être tracé pour la décomposition thermique de l'acétylène Fig. III.4 correspondant au schéma réactionnel suivant :



La décomposition de l'acétylène étant exothermique la température du système isolé s'élève.

Pour étudier la cinétique de la réaction de décomposition on procède comme précédemment par un calcul «pas à pas» en considérant l'évolution adiabatique comme une succession d'évolutions isothermes. Les résultats de calculs, reportés sur la Fig. III.5, montrent que la décomposition adiabatique de l'acétylène s'effectue sensiblement plus rapidement que celle du système en réaction isotherme.

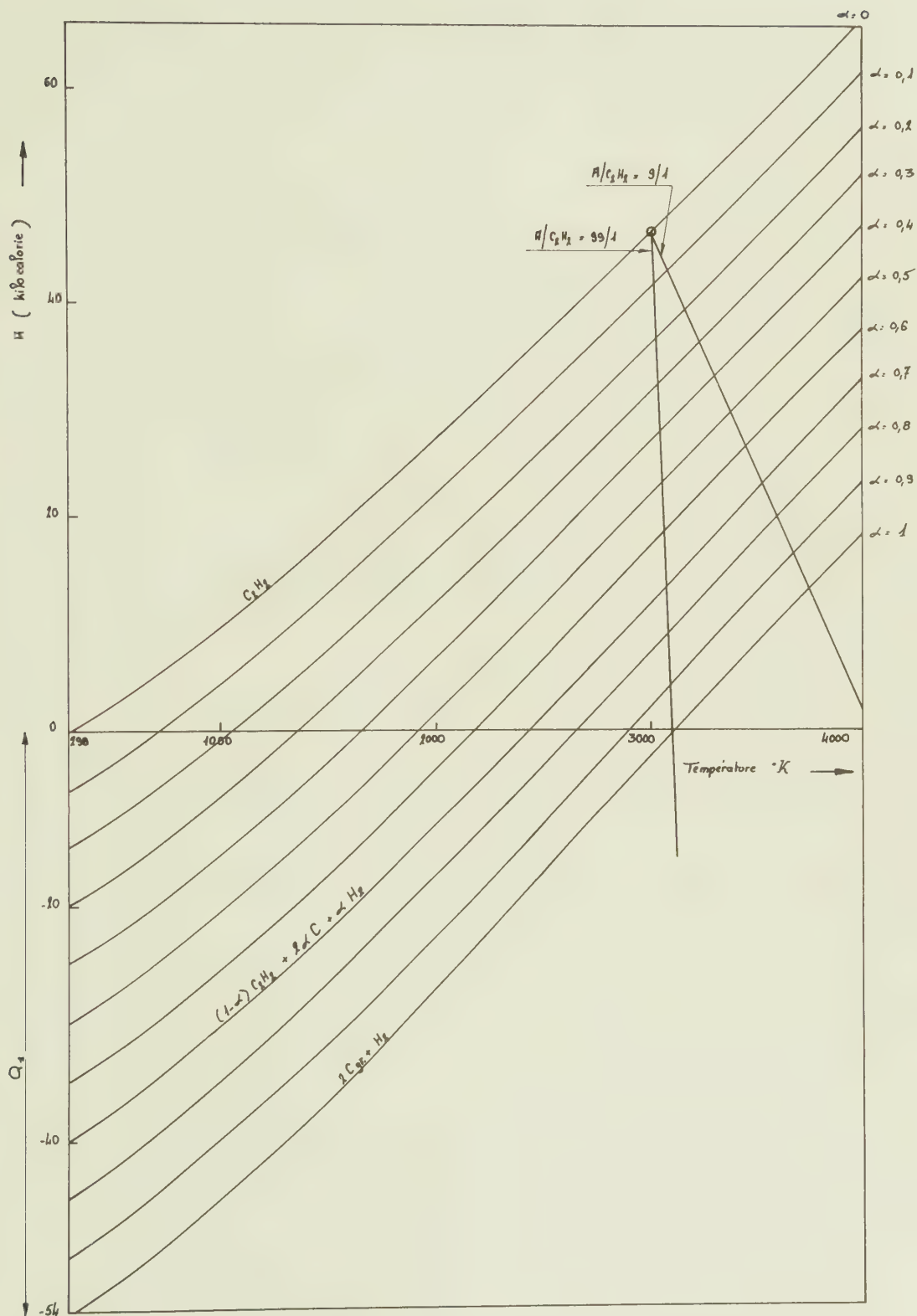


FIG. III.4 - DIAGRAMME ENTHALPIE-TEMPERATURE DES PRODUITS DE PYROLYSE DE L'ACETYLENE
SELON LA REACTION : $C_2H_2 \longrightarrow 2 C_{gr} + H_2$

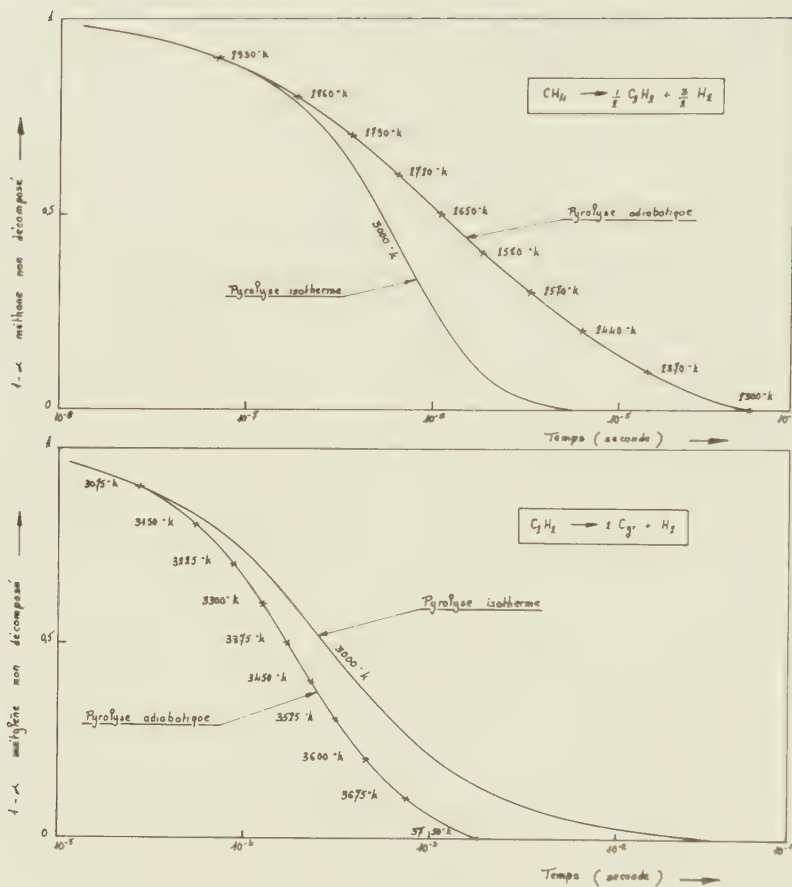
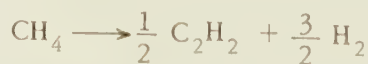


FIG. III.5 - PYROLYSE ISOTHERME ET ADIABATIQUE DU METHANE (REACTION DU 1er ORDRE) ET DE L'ACETYLENE (REACTION DU 2ème ORDRE)

3.3 - Pyrolyse adiabatique du méthane avec décomposition de l'acétylène formé

Le système est le siège des deux réactions successives :



$$(1) \quad \frac{dC_{CH_4}}{dt} = -k_1 C_{CH_4}$$

$$(3) \quad \frac{dC_{C_2H_2}}{dt} = -k_2 (C_{C_2H_2})^2$$

$$(2) \quad k_1 = 10^{12} \exp \left(-\frac{80.000}{RT} \right)$$

$$(4) \quad k_2 = 10^{10} \exp \left(-\frac{35.000}{RT} \right)$$

Dans le cas des évolutions adiabatiques non isothermes outre les équations de vitesse de réaction, on doit considérer les bilans de matière (hydrogène et carbone), les bilans d'énergie, tenant compte des chaleurs de réaction et des chaleurs sen-

sibles des espèces. Ces bilans ne pouvant être réduits à des équations simples, un calcul de « pas à pas » est ici encore nécessaire pour tenir compte du changement de la vitesse de réaction dû à la variation de la température du système en raison de la formation endothermique de l'acétylène et de sa décomposition exothermique. Les étapes du calcul à partir d'une température et d'une composition donnée sont schématiquement les suivantes :

- 1°) choix d'un intervalle de temps Δt ,
- 2°) calcul des constantes de vitesse de réaction pour la température considérée à partir des équations (2) et (4),
- 3°) calcul des variations des concentrations ΔC_{CH_4} en méthane et $\Delta C_{C_2H_2}$ en acétylène à partir des équations (1) et (3) en remplaçant les accroissements différentiels par des accroissements finis,
- 4°) à partir des bilans matières et des variations de concentration en méthane et acétylène, détermination de la nouvelle composition du système,
- 5°) détermination de la nouvelle température à partir des bilans d'énergie.

A partir des nouvelles température et composition du système, le processus de calcul précédent est alors répété. Naturellement un choix judicieux de l'intervalle du temps Δt doit être effectué à chaque pas de calcul pour minimiser les erreurs introduites en raison de la méthode des accroissements finis.

On a reporté sur la Fig. III.6 les courbes relatives à la conversion du méthane

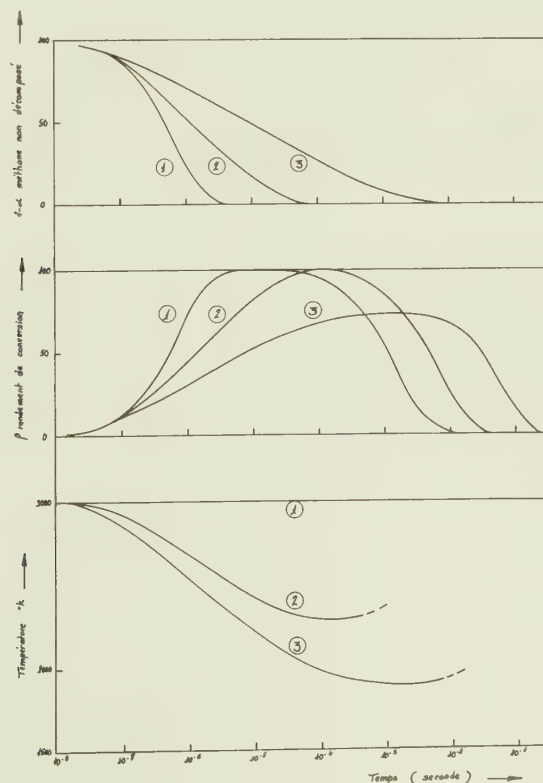


FIG. III.6 - CONVERSION DU METHANE EN ACETYLENE

- 1 PYROLYSE ISOTHERME $T = 3000^{\circ}K$
- 2 PYROLYSE ADIABATIQUE $T_i = 3000^{\circ}K$ $A/CH_4 = 9/1$
- 3 PYROLYSE ADIABATIQUE $T_i = 3000^{\circ}K$ $A/CH_4 = 2/1$

en acétylène par pyrolyse dans des systèmes en évolution adiabatique mais non isotherme dont la température initiale est de 3000°K. (Les courbes ② et ③ sont relatives à des systèmes constitués respectivement de 1 mole de méthane et de 9 ou 2 moles d'argon). On a reporté à titre comparatif le graphique correspondant au cas de la pyrolyse isotherme du méthane à 3000°K.

Dans une première phase la réaction endothermique de formation de l'acétylène à partir du méthane abaisse d'autant plus rapidement la température du mélange adiabatique que le «ballast» d'argon jouant le rôle de volant thermique est plus réduit. Il s'ensuit un ralentissement de la décomposition du méthane; le maximum du rendement de conversion est obtenu pour des temps de réaction plus élevés; dans une seconde phase le rendement de conversion est affecté par une décomposition accrue de l'acétylène. La température qui s'était abaissée tout d'abord rapidement, devient stationnaire par suite de la décomposition exothermique de l'acétylène au fur et à mesure de sa formation. Le rendement de conversion devient également stationnaire par compensation entre la formation et la décomposition de l'acétylène. L'existence de ce palier de rendement présente un intérêt pratique quant à la récupération de l'acétylène qui peut aussi s'effectuer pendant un laps de temps important.

*
* *

Complétant les données de la thermodynamique, l'étude cinétique précédente fondée sur le postulat de la validité de l'extrapolation des données cinétiques bibliographiques aux températures supérieures à 2000°K, fournit des éléments prévisionnels concernant la formation de l'acétylène au cours des pyrolyses d'hydrocarbures à ces températures.

Cependant, si la cinétique chimique permet le calcul de l'évolution d'un système composé d'hydrocarbure supposé en équilibre thermique homogène à haute température à l'instant initial, ceci suppose implicitement que l'on sache pratiquement porter instantanément à haute température, sans le décomposer, l'hydrocarbure considéré.

Or les temps de réactions optimaux fournis par ces calculs sont extrêmement brefs, très inférieurs au millième de seconde. Dans la mesure où les conditions expérimentales permettent de contrôler les phénomènes dans des temps inférieurs au millième de seconde, les calculs précédents ont montré que les hautes températures (2500-3000°K) sont favorables à la conversion du méthane. Cette conclusion se généraliserait d'ailleurs au cas de l'éthane et de l'éthylène.

CHAPITRE IV

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA FORMATION DE L'ACETYLENE A HAUTE TEMPERATURE AU MOYEN D'UN GENERATEUR DE PLASMA

L'examen bibliographique des études antérieures (cf chapitre I) nous a montré que la formation de l'acétylène a été obtenue soit à partir des éléments carbone et hydrogène, soit à partir des hydrocarbures, dans des dispositifs à arc électrique, générateurs de températures supérieures à 2000°K. Cependant, les résultats sont extrêmement dispersés et difficiles à interpréter par suite de conditions opératoires souvent imprécises, qui ne permettent pas de contrôler certains paramètres de la réaction et particulièrement la température et le temps de réaction.

Ces derniers paramètres peuvent, dans une certaine mesure, être contrôlés dans les dispositifs à arc électrique récemment mis au point : *les générateurs de plasma ou chalumeaux à plasma*. Ces appareils ont été proposés ([2] à [6]) pour la fabrication industrielle de l'acétylène.

L'étude expérimentale suivante se propose d'analyser le processus de formation de l'acétylène au moyen d'un « générateur de plasma » dans le domaine de température de 2000 à 5000°K, compte tenu des résultats des études théoriques thermodynamiques et cinétiques précédentes (cf ch. II et ch. III).

Ces études ont en effet montré que la formation de l'acétylène à haute température dans les milieux hydrocarbonés relève de deux processus, mettant en oeuvre, soit un équilibre, soit une cinétique chimique.

D'une part l'acétylène, corps à formation endothermique peut se former en quantité appréciable dans les équilibres carbone-hydrogène à haute température. Les calculs thermodynamiques fondés sur le postulat de l'équilibre et sur la connaissance des espèces présentes à l'équilibre, permettent de prédéterminer la composition de ce dernier en fonction de la pression, de la température et de la composition initiale.

D'autre part, la cinétique chimique nous apprend que l'acétylène est un intermédiaire dans la décomposition thermique des hydrocarbures et qu'il peut apparaître en quantité appréciable dans les produits d'une pyrolyse ménagée de ces derniers. Dans la mesure où les schémas de réaction, les constantes de vitesse, les énergies d'activation sont connues ou postulées, les calculs de cinétique chimique peuvent fournir la composition des systèmes hydrocarbonés en réaction en fonction du temps, de la température, de la pression, de la composition et de la nature des constituants.

Le processus de formation de l'acétylène dans les générateurs de plasma et les arcs électriques est encore peu connu, d'autant plus que si les données thermodynamiques sont calculables, dans le domaine des températures supérieures à 2000°K, les données cinétiques font défaut. Certains auteurs ([1], [7] à [12], [18] et [19]) postulent que, les vitesses de réaction étant considérablement accrues du fait de la

température, les équilibres sont atteints dans les chalumeaux à plasma et les arcs électriques. A l'inverse, d'autres auteurs ([2] à [5]) fondent leur interprétation des résultats expérimentaux obtenus dans les chalumeaux à plasma, sur un processus de formation cinétique.

Aussi l'étude expérimentale suivante se propose d'analyser le processus et les conditions de formation et de stabilité de l'acétylène dans la pyrolyse à haute température des hydrocarbures méthane, éthane, éthylène, acétylène dans un chalumeau à plasma. La première partie de l'étude expérimentale est consacrée à rechercher dans quelle mesure l'équilibre physico-chimique est atteint au cours de la réaction. La deuxième partie est relative à l'analyse des processus cinétiques intervenant en réalité dans la pyrolyse des hydrocarbures au moyen d'un générateur de plasma.

Enfin nous montrerons que les bilans moléculaires et atomiques joints à des considérations énergétiques permettent d'orienter la recherche des conditions optimales pour la pyrolyse des hydrocarbures au moyen d'un générateur de plasma.

1 - DISPOSITIF EXPERIMENTAL (Fig. IV.1 et IV.2)

Le dispositif utilisé pour étudier la pyrolyse des hydrocarbures aux températures supérieures à 2000°K, permet dans une certaine limite, d'ajuster les paramètres régissant soit l'équilibre, soit la cinétique chimique : température, pression, composition, nature des hydrocarbures initiaux et temps de réaction. Ce dispositif comprend essentiellement (Fig. IV.1) un générateur de plasma à arc électrique, un dispositif d'injection de mélange et de réaction, et une prise d'analyse, réglable en position, «trempant» les produits de réaction qui sont ensuite analysés par chromatographie gazeuse.

1.1 - Le générateur de plasma (Fig. IV.1)

L'appareil mis au point et utilisé pour notre étude, comporte une enceinte (1) canalisant l'écoulement gazeux, une cathode cylindrique (2) de 5 mm de diamètre en tungstène et une anode annulaire (3) de 5 mm de diamètre intérieur en cuivre. Le corps de l'appareil et les électrodes sont refroidis par une circulation d'eau (4) dont le débit et l'élévation de température sont mesurés, ce qui permet de calculer le rendement calorifique de l'appareil. Les électrodes sont connectées à un générateur de puissance électrique (5) à courant continu dont l'intensité (0-300 A) et la tension (0-100 V) sont mesurées.

Le débit du gaz principal (6) introduit dans le générateur de plasma est mesuré.

L'arc électrique entretenu entre la cathode et l'anode est «confiné» et stabilisé aérodynamiquement dans l'orifice cylindrique de l'anode, à l'intérieur duquel l'arc s'étend sous l'action du flux gazeux. Partiellement ionisé, mais globalement neutre électriquement, le flux gazeux s'échappe de l'orifice anodique sous la forme d'un dard lumineux ou «jet de plasma» doué de propriétés électromagnétiques (*). Le flux

(*) Le plasma est un gaz ionisé, macroscopiquement électriquement neutre. Composé de molécules, d'atomes neutres, d'ions et d'électrons libres, il est conducteur de l'électricité ([39] à [44]).

gazeux soumis à l'action de l'arc électrique au niveau de l'orifice anodique subit de ce fait une élévation brutale mais non uniforme de température. La température est

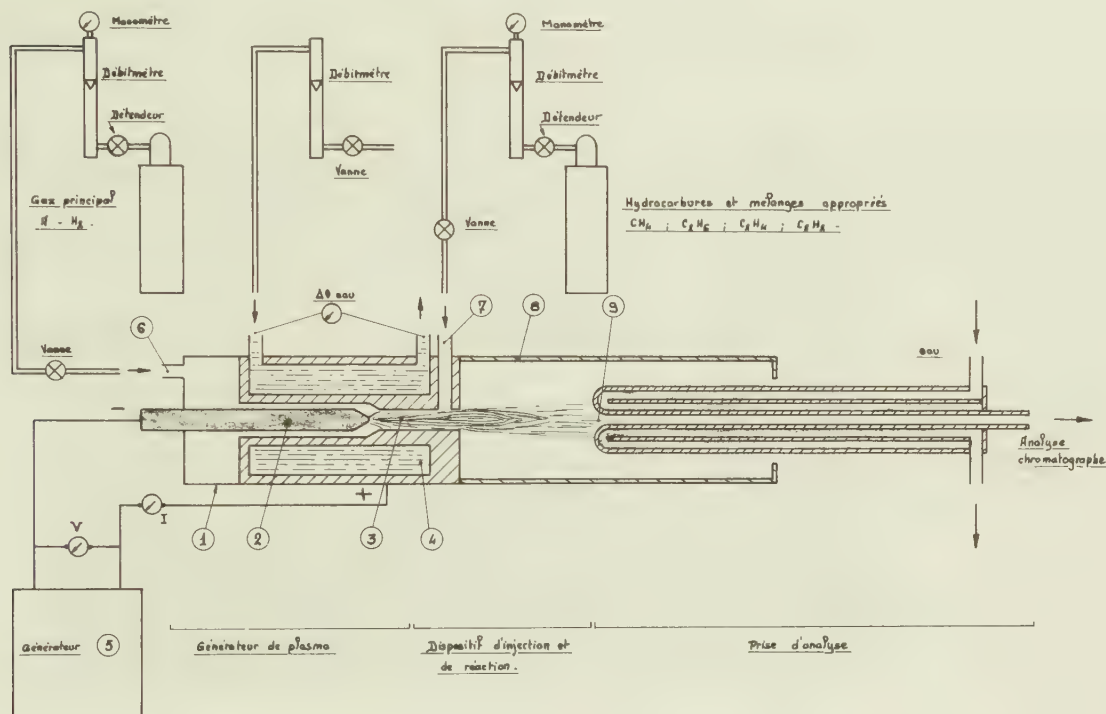


FIG. IV.1 - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

maximale sur l'axe de révolution de l'arc et de l'écoulement, où elle peut atteindre 15000°K dans certaines conditions [39]; elle décroît jusqu'à la périphérie de l'écoulement où une couche mince de gaz à basse température, constamment renouvelée, s'oppose à la fusion du matériau constituant l'anode.

1.2 - Dispositif d'injection, de mélange et de réaction

Le générateur de plasma peut être utilisé comme «réacteur à haute température» en introduisant, moyennant certaines précautions (*) un débit connu d'hydrocarbure gazeux qui est alors directement soumis à l'action brutale et non uniforme de l'arc électrique.

Toutefois le générateur de plasma est de préférence utilisé comme générateur de gaz (inertes ou réactifs) à très haute température dans lequel un débit connu d'hydrocarbure injecté et mélangé (en (7)) est ainsi soumis à une pyrolyse intense.

Dans tous les cas l'enthalpie fournie au système gazeux est connue par un bilan d'énergie qui tient compte, de la puissance électrique fournie à l'appareil et

(*) En effet, les hydrocarbures ne peuvent être introduits directement en (6) avec le gaz plasmagène en raison de leur réactivité vis-à-vis de la cathode de tungstène.

des pertes calorifiques évacuées dans les circuits de refroidissement. A partir de cette valeur et de la connaissance des courbes d'enthalpie des gaz en fonction de la

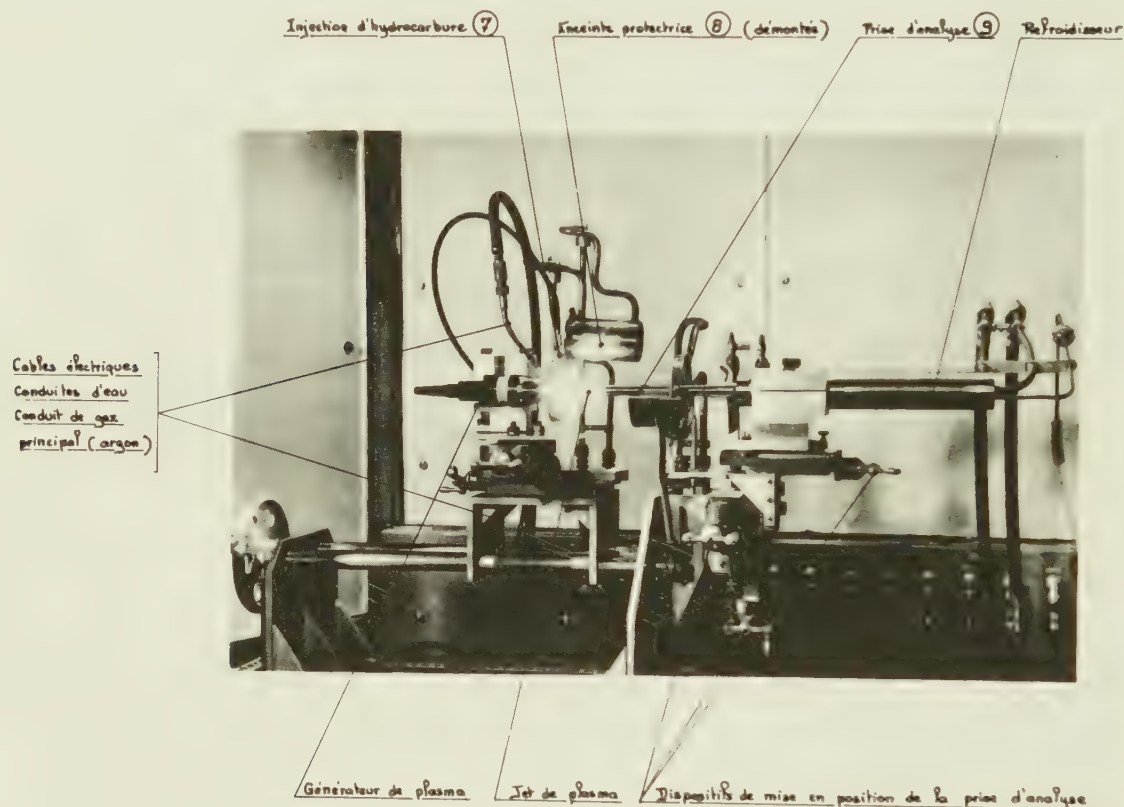


FIG. IV.2 - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

température (cf chapitre II) on déduit une *valeur moyenne de la température* du système gazeux, postulé homogène.

La réaction de pyrolyse se produit durant le laps de temps compris entre l'introduction de l'hydrocarbure en (7) et le prélèvement (9) par la prise d'analyse dont la position est réglable en distance. L'écoulement gazeux est protégé de l'action de l'air ambiant par un tube (8) réfractaire ou métallique; il s'effectue pratiquement en jet libre et selon un régime sensiblement adiabatique au voisinage de l'axe. Connaissant les débits gazeux, les températures et les dimensions géométriques de l'écoulement on en déduit une *valeur moyenne du temps de réaction*. Le régime d'écoulement en jet libre a été retenu afin d'obtenir la réaction la plus adiabatique possible à la température la plus élevée et la plus uniforme possible.

1.3 - La prise d'analyse

La partie active de la prise d'analyse est constituée par un tube de petit diamètre intérieur (1,5 millimètres) en acier inoxydable intensément refroidi par circulation d'eau. Ces caractéristiques ont été retenues d'après les résultats obtenus par BADDOUR et IWASYK ([1] et [9]). Les produits de réaction prélevés au travers de la prise d'analyse sont ainsi refroidis extrêmement rapidement, ce qui a pour effet

de limiter ou de « figer » les réactions secondaires suivant un processus analogue à une « trempe ». La sonde est positionnée sur l'axe de l'écoulement afin de prélever et d'analyser la partie centrale de ce dernier.

1.4 - Méthode d'analyse

L'analyse des gaz est effectuée au moyen d'un chromatographe type L'AIR LIQUIDE - HERMANN - MORITZ, spécialement aménagé pour obtenir la rapidité opératoire indispensable compte tenu de la multiplicité des points de fonctionnement nécessaires à la recherche systématique de l'influence des paramètres (température, pression, nature des constituants, composition, temps de réaction, géométrie, etc...).

Pour cet appareil à détecteur à conductibilité thermique, deux colonnes de séparation chromatographique ont été retenues. Une colonne de gel de silice (tamis 29-31 en norme AFNOR) de quatre millimètres de diamètre et de un mètre cinquante de longueur est maintenue à une température constante de 50°C. L'ordre et les temps de sortie des gaz sont les suivants :

H_2 , CH_4 , O_2 , N_2	1 min 40 s
C_2H_6	2 min 20 s
C_2H_4	2 min 50 s
C_2H_2	5 min 40 s

Une seconde colonne de « tamis moléculaire zéolite 5A LINDE », de quatre millimètres de diamètre et de quatre mètres de longueur est maintenue à la température ambiante. L'ordre et les temps de sortie des principaux gaz sont les suivants :

H_2	4 min 20 s
O_2	5 min 20 s
N_2	7 min 50 s
CH_4	10 min 20 s

Après étude, l'argon a été sélectionné comme gaz porteur *unique*, en tenant compte du fait que l'argon, utilisé comme gaz principal plasmagène, se retrouve en quantité prépondérante dans les produits de réaction.

2 - VALIDITE DE L'HYPOTHESE DE L'EQUILIBRE

La vérification de la validité de l'hypothèse de l'établissement d'un état d'équilibre au cours de la pyrolyse des hydrocarbures gazeux dans le jet de plasma, ne peut se faire pratiquement que par les conséquences de cette hypothèse, en particulier sur la composition des produits de réaction.

A cet effet, les compositions théoriques des produits de réactions, correspondant à différents types d'équilibre, ont été prédéterminées (selon les méthodes thermodynamiques exposées au chapitre II de notre étude) en fonction de différentes valeurs affectées aux paramètres, température, pression et composition du système carbone-hydrogène.

Les expériences sont alors conduites de manière à se placer dans les mêmes conditions de température, pression et composition; les compositions théoriques et expérimentales sont alors confrontées.

2.1 - Prédétermination des conditions expérimentales

Les paramètres températures, pression, composition régissant l'équilibre ne sont pas directement sous la dépendance de l'expérimentateur, mais résultent de la combinaison des paramètres principaux du montage expérimental :

- intensité du courant électrique fourni au générateur de plasma,
- débit et nature du gaz injecté dans le générateur de plasma,
- débit, nature des hydrocarbures injectés dans le jet de plasma.

La détermination des conditions expérimentales (débit, intensité...) à réaliser pour obtenir une valeur déterminée de la composition, de la pression et de la température du système, s'effectue de la manière suivante :

- Pour réaliser les compositions correspondant à divers rapports carbone/hydrogène donnés ($C/H = 1/8, 1/4, 1/3, 1/2, 1$) il est commode d'utiliser différents hydrocarbures gazeux seuls ou additionnés d'hydrogène (respectivement méthane et hydrogène $CH_4 + 2H_2$, méthane CH_4 , éthane C_2H_6 , éthylène C_2H_4 , acétylène C_2H_2). Rappelons que l'équilibre ne dépend pas de la nature des constituants initiaux du système, mais seulement du rapport C/H (1).

- Pratiquement dans le montage expérimental mis en oeuvre, les réactions sont effectuées sous une pression *totale* constante et égale à la pression atmosphérique. De ce fait la pression partielle de l'équilibre carbone-hydrogène est inférieure à l'atmosphère et dépend de sa dilution par l'argon. Pour soumettre le système carbone-hydrogène à une *pression P donnée* (sous une température *T donnée*), on calcule, selon les lois de pression partielles, les proportions d'argon et d'hydrocarbure à mettre en oeuvre en tenant compte de la molarité (à la pression *P* et à la température *T*) du système carbone-hydrogène prédéterminée par le calcul (cf chapitre II).

- Enfin pour porter le système carbone-hydrogène à une *température T donnée* (sous une pression *P donnée*) la chaleur totale nette à fournir au jet de plasma d'argon se compose de deux termes calculés de la manière suivante. D'une part on calcule la chaleur nécessaire pour faire passer le système carbone-hydrogène de l'état initial constitué par l'hydrocarbure injecté à la température ambiante T_0 , jusqu'à l'état final constitué par l'équilibre à la température *T*; elle est déterminée à partir des

(1) Il est cependant tenu compte de la nature des constituants initiaux dans l'évaluation des bilans d'enthalpie nécessaires à la prédétermination des températures.

courbes d'enthalpie calculées selon les méthodes exposées dans le chapitre II de notre étude. D'autre part, un calcul simple permet de déterminer la chaleur nécessaire pour faire passer l'argon (gaz monoatomique à chaleur spécifique constante) de la température ambiante T_0 à la température T de l'équilibre.

La chaleur nette à fournir au jet de plasma est égale à la somme de ces deux chaleurs. Mesurant le rendement thermique du générateur de plasma, la puissance électrique délivrée est ajustée par approximations successives jusqu'à l'obtention de la valeur ainsi prédéterminée de la chaleur nette à céder au gaz.

*
* *

Les expériences sont conduites de manière à étudier systématiquement l'influence des paramètres physico-chimiques régissant l'équilibre :

- température (2000 - 5000°K)
- pression partielle (0,01 - 1 atm)
- composition ($C/H = 1/8, 1/4, 1/3, 1/2, 1$)

Deux paramètres étant fixés, on étudie l'influence du troisième.

2.2 - Influence de la température (Fig. IV.3)

La composition, ou plutôt le rapport carbone/hydrogène de la phase hydrocarbonée, est maintenue aisément constante en injectant un hydrocarbure donné (méthane par exemple : rapport $C/H = 1/4$). La pression partielle de la phase hydrocarbonée est maintenue constante ($p = 0,1$ atm) par ajustement des débits gazeux d'argon lorsque la température varie selon la méthode exposée au paragraphe précédent (2.1) à partir de la courbe de molarité (cf Fig. II.18).

Enfin la température est modifiée par action sur la puissance électrique fournie au générateur de plasma selon la méthode exposée au paragraphe précédent (2.1) à partir de la courbe d'enthalpie-température du système considéré (cf Fig. II.17). Les résultats expérimentaux (courbes en trait plein) dans le cas d'un système de rapport carbone/hydrogène égal à $1/4$ (injection de méthane) maintenu sous une pression partielle de 0,1 atmosphère, sont consignés sur la Figure IV.3. La composition en acétylène et en méthane, donnée par l'analyse des produits de réaction ramenés à basse température après « trempe », est reportée en fonction de la température d'équilibre (température fondée sur le postulat d'un équilibre du type 3).

Sur la même Figure IV.3 on a superposé les courbes de composition théoriques (prédéterminées au chapitre II paragraphe 6, Fig. II.29) en acétylène et méthane des produits de réaction après trempe pour différents types de pseudo-équilibres (courbes en traits interrompus) (*).

(*) En toute rigueur, les températures et les pressions pour les pseudo-équilibres 1, 2, 4, 5 et 6 sont légèrement différentes et pourraient être précisées à partir des courbes d'enthalpie et de molarité des Figures II.17 et II.18; cependant ces dernières courbes étant voisines les unes des autres, les modifications de températures et de pression sont du deuxième ordre.

Il résulte de l'examen des positions respectives des courbes de composition théoriques et expérimentales de la Figure IV.3, que le système à haute température

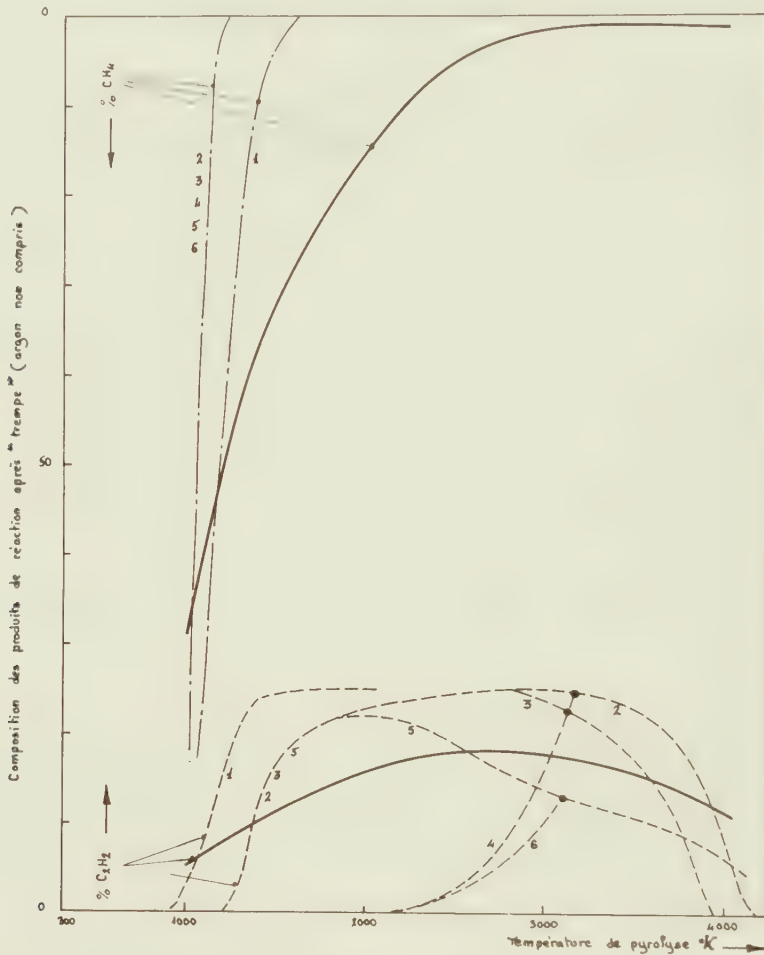


FIG. IV.3 - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE REACTION SUR LA COMPOSITION DES PRODUITS DE PYROLYSE DU METHANE ($C/4 = 1/4$) SOUS 0,1 ATMOSPHERE

- Courbes expérimentales : pour C_2H_2 , CH_4 —————
- Courbes théoriques : pour C_2H_2 -----
- Courbes théoriques : pour CH_4 - - - - -
- 1 pseudo-équilibre entre : CH_4 , C_2H_2 , H_2
- 2 pseudo-équilibre entre : C , H , CH , CH_2 , CH_3 H_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4
- 3 pseudo-équilibre entre : CH₂
- 4 pseudo-équilibre entre : C_s
- 5 d'après DUFF et BAUER sans C_s
- 6 d'après DUFF et BAUER avec C_s

ne se trouvait pas dans un état correspondant à l'un quelconque des pseudo-équilibres considérés, mais se trouvait éventuellement dans un état intermédiaire au moment de la prise d'analyse. La teneur en acétylène est inférieure à celle prévue pour les pseudo-équilibres homogènes et supérieure à celle d'un équilibre avec carbone condensé. Par ailleurs le bilan atomique du carbone, effectué à partir des données de l'analyse, fait apparaître un déficit dû à la précipitation de ce corps sous forme so-

lide. Sur ces bases on pourrait penser que le système pyrolysé à haute température est en cours d'évolution avec précipitation de carbone solide, entre un état de pseudo-équilibre homogène (types 1, 2, 3, 5) et un état de pseudo-équilibre hétérogène (types 4 et 6). Cependant jusqu'à des températures de l'ordre de 2500°K la teneur en méthane (constituant initial) reste supérieure à celle prévisible pour n'importe quel type de pseudo-équilibre. En définitive il apparaît que le méthane est *en cours de décomposition* et que le système n'a pas encore atteint un état d'équilibre homogène.

2.3 - Influence de la pression

Pratiquement, avec le montage expérimental utilisé, les réactions sont effectuées sous une pression totale constante et égale à une atmosphère. De ce fait, les pressions partielles de la phase hydrocarbonée sont donc limitées supérieurement à une atmosphère. Par ailleurs, elles sont limitées inférieurement aux environs du centième d'atmosphère pour que l'analyse chromatographique conserve une précision suffisante. Les pressions partielles ($p = 0,01, 0,1, 0,5$ atm) et les températures ont été déterminées par ajustement des débits d'argon et des puissances électriques selon la méthode exposée au paragraphe précédent (2.1), à partir des courbes d'enthalpie et de molarité de la phase hydrocarbonée (cf *Fig. II.23* et *Fig. II.24*).

Les résultats expérimentaux (courbes en traits pleins) dans le cas d'un système de rapport carbone/hydrogène égal à 1/4 (injection de méthane) sous les pressions partielles de 0,01, 0,1 et 0,5 atmosphère, sont reportés sur la *Fig. IV.4*.

La composition en acétylène, méthane et hydrogène, donnée par l'analyse des produits de réaction ramenés à basse température après « trempe », est reportée en fonction de la température d'équilibre (température fondée sur un équilibre du type II) pour les pressions de 0,01, 0,1 et 0,5 atmosphères. Sur le même graphique, on a reporté les courbes de compositions théoriques (déterminées au chapitre II : *Fig. II.29*) en acétylène et méthane des produits de réaction, après trempe, pour différents types de pseudo-équilibres (courbes en traits interrompus).

L'examen des positions respectives des courbes de composition théorique et expérimentale montre qu'un *état d'équilibre n'est pas atteint lors de la pyrolyse*.

En effet, les teneurs expérimentales en méthane résiduel sont très élevées par rapport aux teneurs théoriques. Par ailleurs, la teneur expérimentale en acétylène est d'autant plus élevée que la pression partielle est plus élevée; ceci ne correspond pas avec l'effet théorique prévisible de la pression qui engendre un déplacement d'ensemble des courbes de composition vers des températures plus élevées.

2.4 - Influence de la composition (rapport carbone/hydrogène)

Les différents pseudo-équilibres ne dépendent pas de la nature des constituants initiaux du système mais seulement du rapport carbone/hydrogène du système (cf chapitre II). Pour des raisons de commodités opératoires évidentes les constituants carbone et hydrogène sont introduits sous forme gazeuse et en proportion rigoureuse par emploi de différents hydrocarbures gazeux additionnés ou non d'hydrogène.

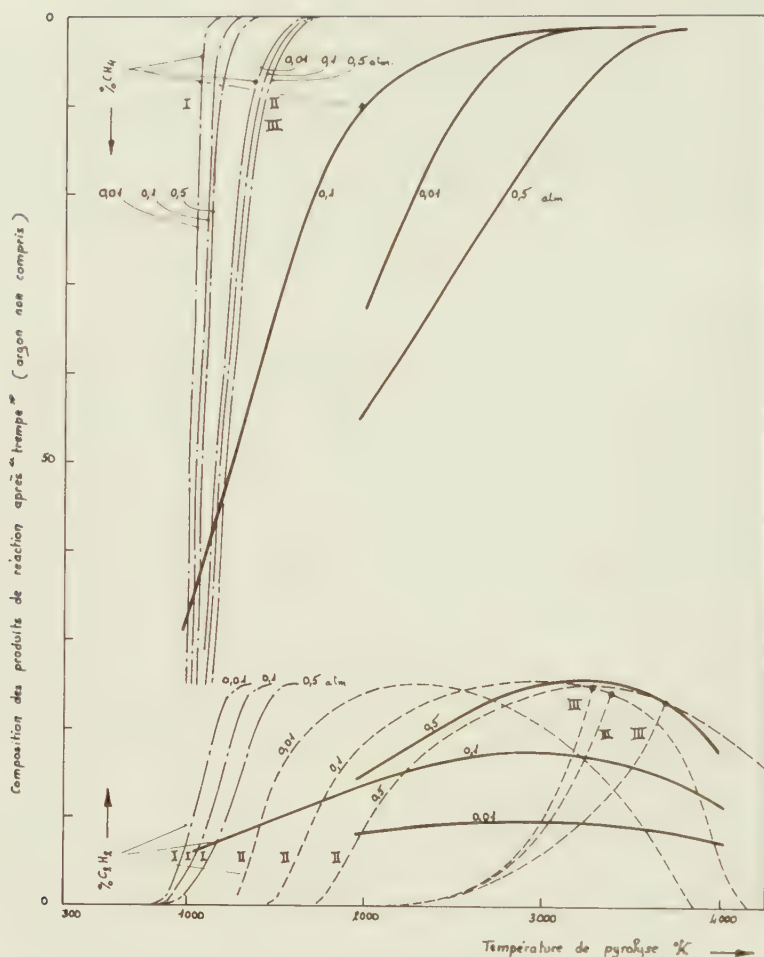


FIG. IV.4 - INFLUENCE DE LA PRESSION DE REACTION SUR LA COMPOSITION DES PRODUITS DE PYROLYSE DU METHANE ($C/H = 1/4$)

Courbes expérimentales :	—
Courbes théoriques :	pour C_2H_2 - - - - -
Courbes théoriques :	pour CH_4 — — — — —
I pseudo-équilibre entre :	C_2H_2, H_2, CH_4
II pseudo-équilibre entre :	$C, H, CH, CH_2, CH_3, C_2H, H_2, CH_4, C_2H_2, C_2H_4$
III pseudo-équilibre entre :	— — — — — C_s

Ainsi le rapport $C/H = 1/8$ est réalisé par mélange de une partie de méthane pour deux parties d'hydrogène. Les rapports $C/H = 1/4, 1/3, 1/2, 1/1$ correspondent respectivement au méthane, éthane, éthylène et acétylène.

Comme précédemment la pression partielle ($p = 0,1$ atm) et les températures (de 1000 à 4000°K) sont obtenues par ajustement des débits d'argon et des puissances électriques (selon la méthode exposée au paragraphe 2.1) à partir des courbes d'enthalpie et de molarité de la phase hydrocarbonée (cf Fig. II.20, II.21).

Les résultats expérimentaux (courbes en traits pleins) sont reportés sur la Fig. IV.5 pour des rapports C/H égaux à $1/8, 1/4, 1/3, 1/2$ et 1. La teneur en acétylène des produits de réaction ramenés à basse température après «trempe» est reportée en fonction de la température d'équilibre à la pyrolyse (température fondée sur un pseudo-équilibre du type 2).

Sur le même graphique on a reporté les courbes de teneur théorique (cf Fig. II.28, chapitre II) en acétylène des produits de réaction (après trempe) pour différents types de pseudo-équilibres (courbes en traits interrompus).

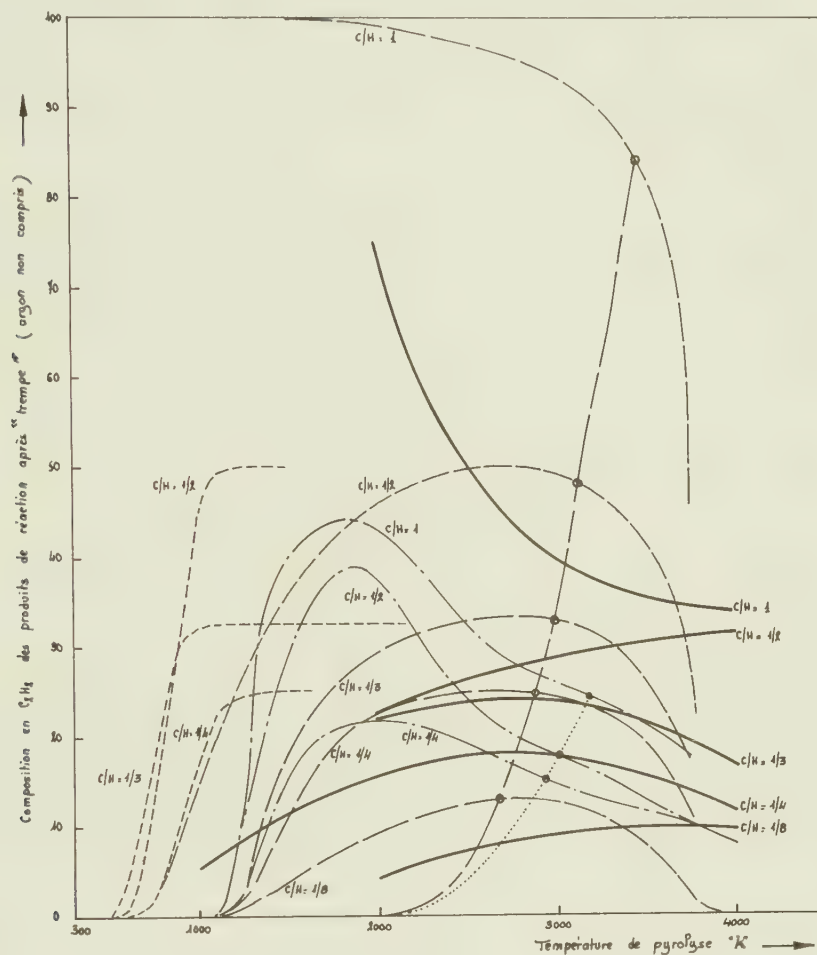


FIG. IV.5 - INFLUENCE DE LA COMPOSITION EN CARBONE ET HYDROGENE DU SYSTEME SUR LA COMPOSITION EN ACETYLENE DES PRODUITS DE PYROLYSE (PRESSION = 0,1 atm)

Courbes expérimentales :	—	
Courbes théoriques :	-----	pseudo-équilibre entre C_2H_2 , H_2 et CH_4 ou C_2H_6 ou C_2H_4
Courbes théoriques :	----	pseudo-équilibre entre C , H , CH , CH_2 , CH_3 , C_2H-H_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4
Courbes théoriques :	----	pseudo-équilibre entre _____ C_s
Courbes théoriques :	— . —	pseudo-équilibre d'après DUFF et BAUER sans C_s
Courbes théoriques :		pseudo-équilibre d'après DUFF et BAUER avec C_s

Dans l'ensemble les teneurs en acétylène dans les produits de pyrolyse augmentent en même temps que le rapport C/H conformément aux prévisions théoriques.

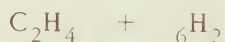
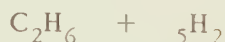
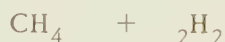
Le cas du rapport C/H égal à l'unité, correspondant à une introduction de carbone et d'hydrogène sous forme d'acétylène, présente un comportement différent en ce sens que la teneur est décroissante en fonction de la température de pyrolyse.

Il ressort de l'examen des positions respectives des courbes théoriques et expérimentales qu'*aucun état correspondant aux différents pseudo-équilibres envisagés ne s'établit lors de la pyrolyse.*

2.5 - Influence de la nature des constituants initiaux

Dans l'hypothèse où un équilibre s'établit, la nature des constituants initiaux du système est sans influence; seule la proportion carbone/hydrogène importe quant à l'état d'équilibre final sous une pression et une température données.

Afin d'éprouver la validité de l'hypothèse de l'établissement de l'équilibre dans la pyrolyse d'hydrocarbure au moyen d'un générateur de plasma, une contre-expérience fondée sur la remarque précédente a été effectuée. Différents systèmes hydrocarbonés de proportion carbone/hydrogène identique et égale à 1/8 ont été constitués par mélange en proportion convenable d'hydrogène et des hydrocarbures méthane, éthane, éthylène et acétylène selon les données suivantes :



Ces différents mélanges, de formule brute CH_8 , ont été injectés dans le jet de plasma et pyrolysés dans des conditions de température et de pression ($p = 0,1$ atm) identiques; la température et la pression sont prédéterminées, comme dans les expériences précédentes selon la méthode exposée au paragraphe 2.1, sur la base des courbes d'enthalpie et de molarité du système $\text{C}/\text{H} = 1/8$ (cf Fig. II.20 et II.21).

Les résultats expérimentaux sont reportés sur la Fig. IV.6 sur laquelle sont également tracées les courbes théoriques de teneur en acétylène dans les produits de pyrolyse. On constate que *la composition des produits de pyrolyse est considérablement influencée par la nature des constituants initiaux du système ce qui est contraire au postulat de l'équilibre.* Ce dernier tend toutefois à s'établir vers les températures élevées comme l'indique une certaine convergence des courbes expérimentales.

2.6 - Conclusion

La validité de l'hypothèse, émise par certains auteurs ([1], [7] à [12], [18], [19]) concernant l'établissement d'un état d'équilibre lors de la pyrolyse des hydrocarbures à haute température ($2000^\circ\text{K} - 4000^\circ\text{K}$) au moyen d'un générateur de plasma, est infirmée par les résultats expérimentaux précédents.

En effet la confrontation des compositions théoriques, fondées sur le postulat de l'équilibre, et des compositions expérimentales des produits de pyrolyse, fait apparaître des écarts considérables qui ne peuvent être imputés aux conditions opératoires et aux hypothèses secondaires (instantanéité du mélange, homogénéité thermique, homogénéité du mélange, « trempe » idéale des produits de réaction dans la prise d'analyse...).

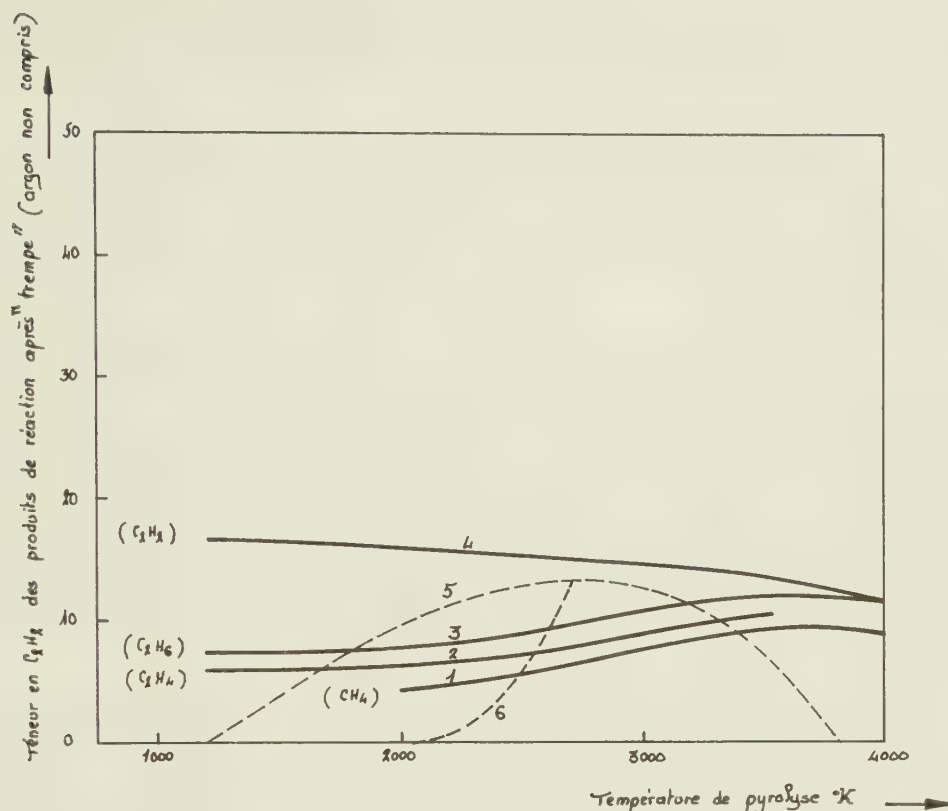


FIG. IV.6 - TENEUR DE C_2H_2 DANS LES PRODUITS DE PYROLYSE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE DE PYROLYSE POUR UN SYSTÈME C + 8H CONSTITUÉ À PARTIR DE DIFFÉRENTS HYDROCARBURES

Courbes expérimentales	—	1 mélange	$CH_4 + 2 H_2$
Courbes expérimentales	—	2 mélange	$C_2H_6 + 5 H_2$
Courbes expérimentales	—	3 mélange	$C_2H_4 + 6 H_2$
Courbes expérimentales	—	4 mélange	$C_2H_2 + 7 H_2$
Courbes théoriques	- - - - -	5 pseudo-équilibre entre :	C, H, CH, CH_2 , CH_3 , $C_2H \cdot H_2$, CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4
Courbes théoriques	- - - - -	6 pseudo-équilibre entre :	_____ C_s

En particulier, l'augmentation très sensible de la teneur en acétylène, sous l'action d'un accroissement de la valeur de la pression partielle, est en opposition avec les données théoriques fondées sur le postulat de l'équilibre. De plus, pour des températures de pyrolyse inférieures à 2500°K, il subsiste systématiquement dans les produits de réaction une fraction résiduelle importante de l'hydrocarbure initial injecté dans le plasma. Cette fraction résiduelle est hors de proportions avec les teneurs possibles théoriques prédéterminables dans le cadre de l'hypothèse selon laquelle l'ensemble du système passerait par un état d'équilibre à haute température.

Enfin une contre-expérience nous a montré que, quelle que soit la température comprise entre 2000 et 4000°K, la composition des produits de réaction dépend de la nature des constituants du système initial soumis à pyrolyse, ce qui est en contradiction formelle avec l'hypothèse de l'établissement d'un équilibre ou pseudo-équilibre à un moment quelconque de la réaction.

3 - CINÉTIQUE DE LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE DES HYDROCARBURES MÉTHANE, ÉTHANE, ÉTHYLENE, ACÉTYLÈNE DANS UN GÉNÉRATEUR DE PLASMA

L'analyse des résultats expérimentaux nous a montré précédemment (cf paragraphe 2) qu'il ne s'établit pas un état d'équilibre, lors de la pyrolyse à haute température (2000 - 4000°K) des divers hydrocarbures injectés dans un jet de plasma d'argon. La décomposition thermique de ces hydrocarbures dans un tel dispositif expérimental s'effectue selon un processus cinétique et diffusionnel que nous nous proposons d'analyser.

- Dans le but de simplifier les interprétations, on a réalisé des conditions expérimentales telles que l'on puisse considérer les *pyrolyses comme quasi-isothermes*. En effet, lorsque l'hydrocarbure injecté est suffisamment dilué dans le jet de plasma d'argon (concentration de l'ordre de 1 % en volume), en dépit des réactions endothermiques ou exothermiques se développant au sein du mélange entre les composés hydrocarbonés, l'évolution peut être considérée comme adiabatique et quasi-isotherme. On se reportera aux *Figures III.5 et III.6* sur lesquelles ont été tracés les diagrammes (droites) d'évolution des mélanges méthane-argon et acétylène-argon pour lesquels les proportions sont de une mole d'hydrocarbure pour 99 moles d'argon; la température moyenne est très sensiblement constante.

- De plus, afin d'éliminer des effets parasites, les *conditions expérimentales ont été maintenues aussi rigoureusement fixes que possible* (géométrie, débits volumiques d'argon et d'hydrocarbures, puissances électriques, etc...), *seule la nature de l'hydrocarbure* introduit dans le jet de plasma a varié : méthane, éthane, éthylène, acétylène. De telles conditions expérimentales, rigoureusement identiques (*) pour tous les hydrocarbures, permettent un examen comparatif de leur décomposition thermique respective.

3.1 - Composition des produits de pyrolyse quasi-isotherme. Taux de décomposition des hydrocarbures

On a reporté sur les graphiques IV.7 à IV.10 les compositions expérimentales après « trempe » des produits de réaction (non compris l'argon) de la pyrolyse « quasi-isotherme » des hydrocarbures *méthane, éthane, éthylène et acétylène* soumis à l'action d'un jet de plasma d'argon d'enthalpie ou de « température moyenne » connue. Rappelons que la proportion volumique étant de une partie d'hydrocarbure pour 99 parties d'argon, conduit en effet pratiquement à une évolution quasi-isotherme.

(*) Les conditions opératoires utilisées sont les suivantes :

- Débit argon : 32,67 l/min.
- Débit hydrocarbure : 0,33 l/min.
- Pression de réaction : 1 atmosphère
- Température : température « moyenne » imposée par l'argon et déterminée à partir de l'enthalpie nette fournie à ce gaz dans les générateurs de plasma.
- La distance D, entre l'injection en (7) (cf *Fig. IV.1*) de l'hydrocarbure dans le jet de plasma et la sonde (8) de prélèvement, a été maintenue constante et égale à 3 cm. Cette distance conditionne le temps de réaction.

Dans le cas de la pyrolyse du méthane (Fig. IV.7) on constate que les produits de réaction contiennent une fraction non négligeable d'éthylène qui est connu pour être un intermédiaire dans la transformation du méthane en acétylène.

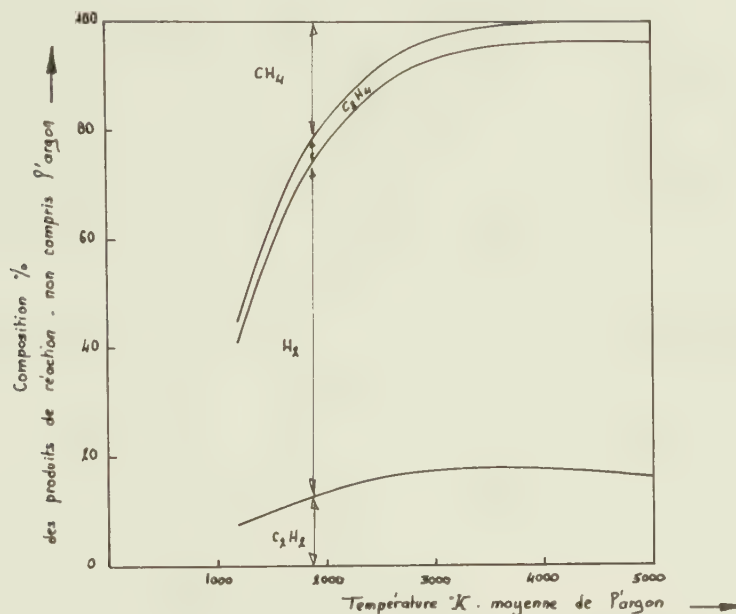


FIG IV.7 - PYROLYSE DU METHANE PAR UN JET DE PLASMA D'ARGON
(Pression = 1 atm - Débit méthane/débit argon = 1/99)

La pyrolyse de l'éthane (Fig. IV.8) donne lieu dans les produits de réaction à la présence en quantité appréciable de méthane et d'éthylène; ce dernier étant connu pour être un intermédiaire dans la transformation de l'éthane en acétylène.

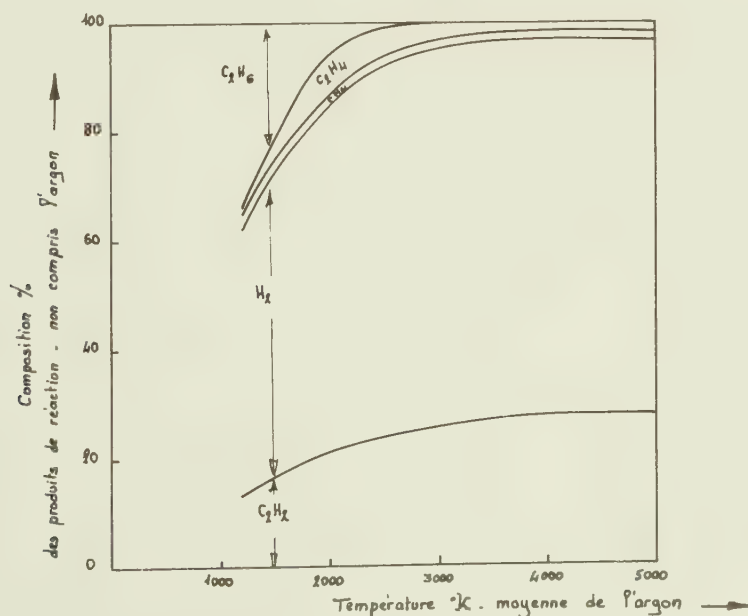


FIG. IV.8 - PYROLYSE DE L'ETHANE PAR UN JET DE PLASMA D'ARGON
(Pression = 1 atm - Débit éthane/débit argon = 1/99)

La pyrolyse de l'éthylène (Fig. IV.9) ne donne pas lieu comme l'éthane à la formation de méthane.

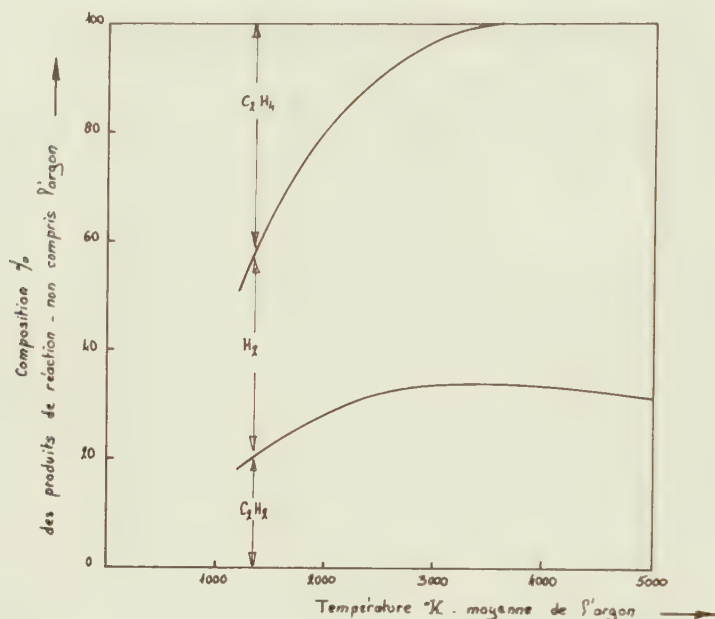


FIG. IV.9 - PYROLYSE DE L'ETHYLENE PAR UN JET DE PLASMA D'ARGON
(Pression = 1 atm - Débit éthylène/débit argon = 1/99)

Les produits de pyrolyse sont d'autant plus riches en acétylène formé que l'hydrocarbure initial présente un rapport carbone/hydrogène élevé.

La pyrolyse de l'acétylène (Fig. IV.10) fait apparaître une décomposition en

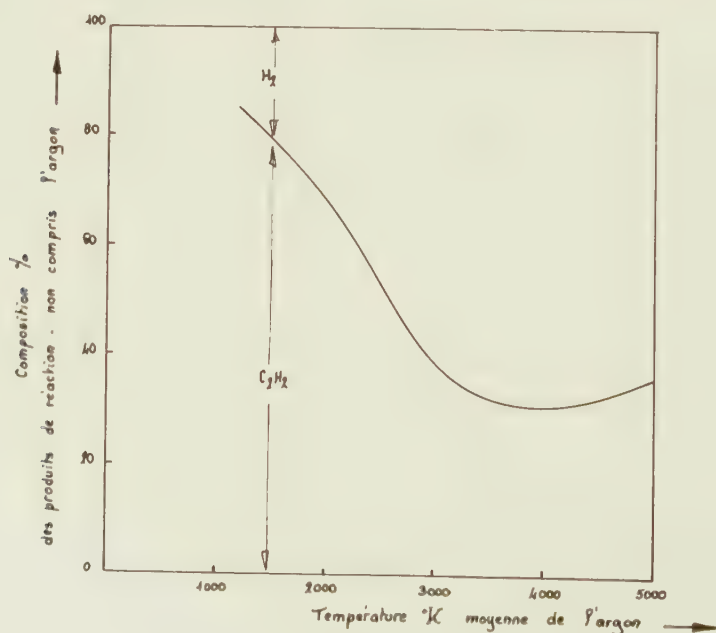


FIG. IV.10 - PYROLYSE DE L'ACETYLENE PAR UN JET DE PLASMA D'ARGON
(Pression = 1 atm - Débit acétylène/débit argon = 1/99)

hydrogène et carbone d'autant plus importante que la température moyenne s'élève, avec toutefois une limite qui n'existait pas dans le cas des autres hydrocarbures.

On définit le *taux de décomposition* α d'un hydrocarbure comme étant le rapport du nombre de molécules d'hydrocarbure décomposées au nombre initial de molécules. On a reporté sur une même figure (Fig. IV.11), les taux de décomposition des différents hydrocarbures en fonction de la température de pyrolyse. Ces taux de décomposition caractérisent en quelque sorte, les stabilités respectives des différents hydrocarbures dans les mêmes conditions opératoires. Dans l'ordre de stabilité croissante se placent tout d'abord l'éthane, puis le méthane et l'éthylène qui ont un comportement assez semblable et enfin l'acétylène qui est évidemment très stable à haute température, de par sa formation endothermique.

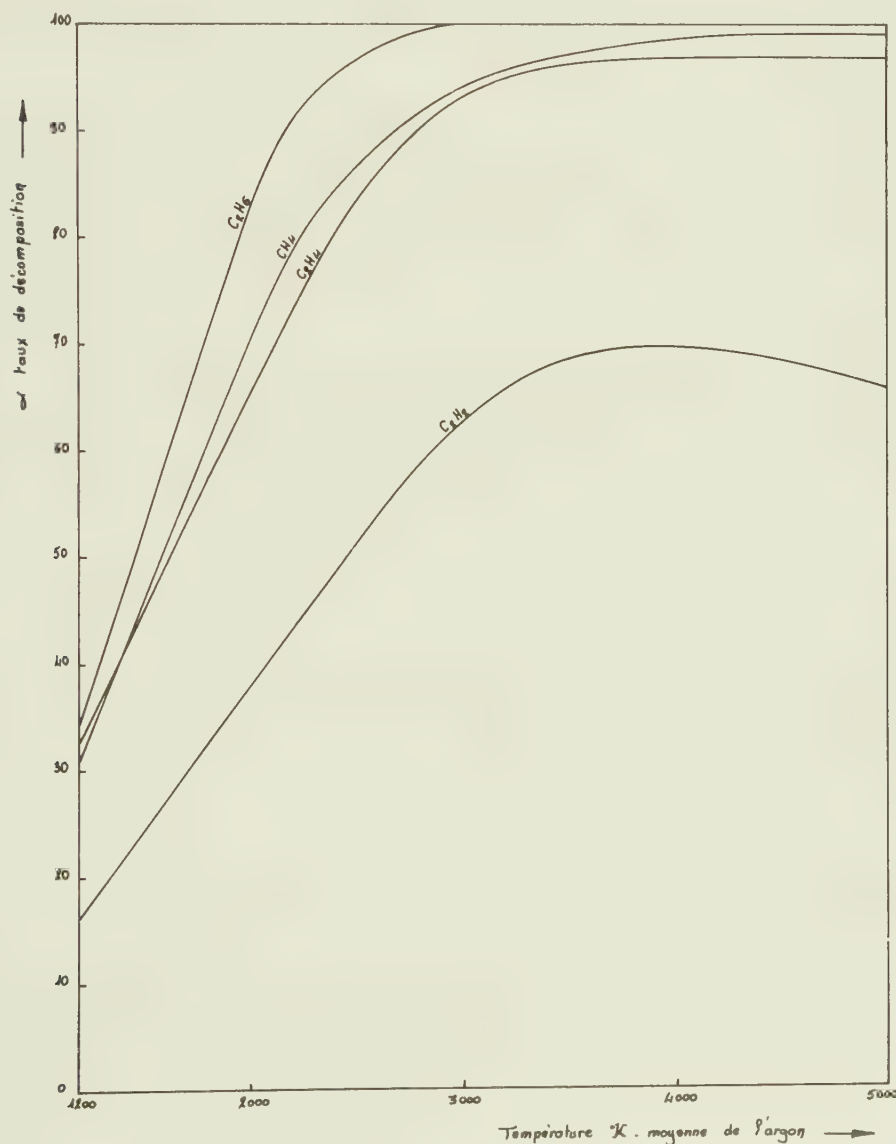


FIG. IV.11 - TAUX DE DECOMPOSITION DES HYDROCARBURES : METHANE, ETHANE, ETHYLENE ET ACETYLENE SOUS L'ACTION D'UN JET DE PLASMA D'ARGON
(Pression = 1 atm - Débit hydrocarbure/débit argon = 1/99)

3.2 - Hypothèses générales relatives à l'étude cinétique des résultats expérimentaux

A partir des résultats expérimentaux précédents, on se propose d'analyser le processus cinétique, et de déterminer les constantes de vitesse de décomposition thermique des différents hydrocarbures utilisés, moyennant les hypothèses simplificatrices suivantes sur le schéma réactionnel :

- L'équilibre thermique des mélanges gazeux s'établit instantanément; compte tenu de la pression et de la température cet équilibre est assuré dans un temps de l'ordre de 10^{-11} seconde. (Les temps de réaction mis en oeuvre sont de l'ordre de 10^{-5} seconde au minimum).
- L'homogénéité du mélange argon-hydrocarbure, suivant un plan perpendiculaire à l'axe de l'écoulement monodimensionnel, a été vérifiée expérimentalement (il s'établit à moins de cinq pour cent près pour un excentrement de 3 mm de la sonde d'analyse par rapport à l'axe de l'écoulement).
- L'homogénéité du champ thermique n'est pas réalisée [39]; il présente en première approximation une symétrie de révolution : la périphérie de l'écoulement étant à température inférieure à celle régnant au centre de l'écoulement. Toutefois, les prélèvements, à des fins d'analyse, sont effectués systématiquement sur l'axe de révolution de l'écoulement dans des conditions rigoureusement identiques; ceci permet de postuler que les gaz pyrolysés prélevés ont subi, en première approximation, un *cycle thermique identique*.
- L'évolution du mélange au voisinage de l'axe de l'écoulement en jet libre est postulée *adiabatique*. Elle peut être considérée comme *quasi isotherme* comme nous l'avons montré (cf chapitre III, Fig. III.3 et III.4) lorsqu'on emploie des fortes proportions d'argon vis-à-vis de celles des hydrocarbures injectés (les décompositions endothermiques ou exothermiques ont alors une influence négligeable sur l'enthalpie totale du mélange et par conséquent sur la température moyenne).
- Enfin, pour déterminer les temps de réaction il faut procéder à une hypothèse supplémentaire sur le processus de mélange de l'argon et de l'hydrocarbure injecté. Dans une première analyse nous postulerons, comme ANDERSON et CASE [2], que le mélange s'effectue instantanément. Les résultats obtenus nous amèneront à affiner cette première analyse en considérant que l'injection de l'hydrocarbure dans le jet de plasma s'effectue progressivement.

3.3 - Schéma réactionnel avec mélange instantané argon-hydrocarbure

Nous postulerons que l'hydrocarbure injecté se mélange instantanément avec le jet de plasma d'argon :

- Compte tenu des données bibliographiques (cf chapitre III) nous admettrons que les décompositions thermiques du méthane, de l'éthane, de l'éthylène sont du premier ordre, et du premier ou du deuxième ordre pour l'acétylène.

La constante de vitesse « apparente » k' est déterminée pour une réaction du premier ordre par la relation :

$$k' = \frac{\text{Log } \frac{n_0}{n}}{t}$$

et pour une réaction du deuxième ordre par la relation :

$$k' = \frac{\frac{n_o - n}{n_o n}}{t}$$

Dans ces expressions (n_o) et (n) représentent les fractions molaires initiales et finales de l'hydrocarbure dans le mélange et (t) le temps moyen de réaction des diverses molécules d'hydrocarbure.

- Les fractions molaires (n_o) et (n) sont données par l'analyse chromatographique des produits de réaction ramenés à basse température (après « trempe » au travers de la prise d'analyse refroidie). Théoriquement (n_o) et (n) sont les fractions molaires de l'hydrocarbure dans le système à haute température. Dans les conditions opératoires, compte tenu de la dilution de l'hydrocarbure dans l'argon (dans la proportion de 1 pour 99), les fractions molaires dans les gaz à haute température et dans les gaz ramenés à basse température sont pratiquement identiques. Pour s'affranchir des erreurs de mesure et de mélange des débits d'argon et d'hydrocarbures le calcul de (n_o) est fondé sur les bilans atomiques de l'hydrogène et de l'argon à partir des résultats d'analyse.
- Le temps moyen de réaction (t) est calculé en postulant un écoulement du type dit de « PRASIL » dans lequel la vitesse décroît linéairement en fonction de l'abscisse. En rappelant (V_o) la vitesse moyenne des gaz à la sortie du chalumeau à plasma et (V_1) la vitesse moyenne d'entrée des gaz dans la prise d'analyse située à la distance (D), on a l'expression :

$$t = \frac{D}{V_o - V_1} \text{ Log } \frac{V_o}{V_1}$$

A partir des expressions précédentes et des résultats expérimentaux des Fig. IV.7 à IV.11 correspondant à des conditions de pyrolyse quasi-isothermes (*), nous avons déterminé pour le méthane, l'éthane, l'éthylène et l'acétylène, les constantes de vitesse « apparentes » de décomposition thermique de ces hydrocarbures dans le dispositif à chalumeau à plasma et dans les conditions opératoires précisées ci-dessus.

Les valeurs « des constantes de vitesse apparentes » ainsi obtenues ont été reportées sur des diagrammes d'ARRHENIUS (Fig. IV.12 à IV.15). Sur ces mêmes diagrammes on a reporté les droites correspondant aux valeurs des constantes de vitesse déterminées ou extrapolées à partir des données bibliographiques les plus couramment admises (cf chapitre III). Le tableau de la Fig. IV.16 récapitule les expressions des constantes de vitesse ainsi déterminées comparées à celles données

(*) Rappelons que la température expérimentale de réaction n'est pas mesurée, mais on définit et on affecte conventionnellement pour chaque expérience une « température moyenne » déterminée par le calcul, connaissant l'enthalpie des gaz.

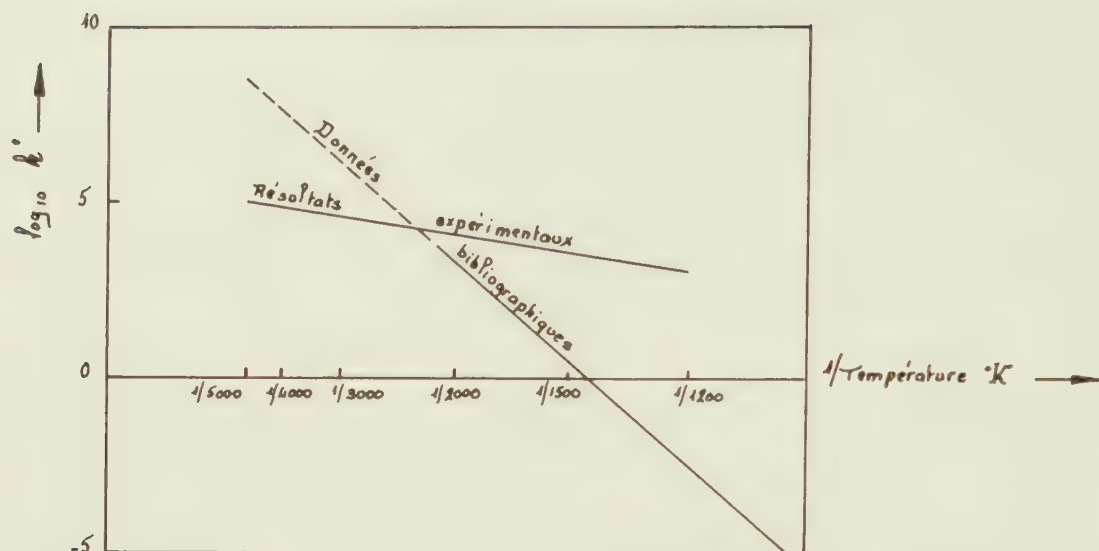


FIG. IV.12 - DIAGRAMME D'ARRHENIUS - PYROLYSE DU METHANE PAR UN JET DE PLASMA D'ARGON

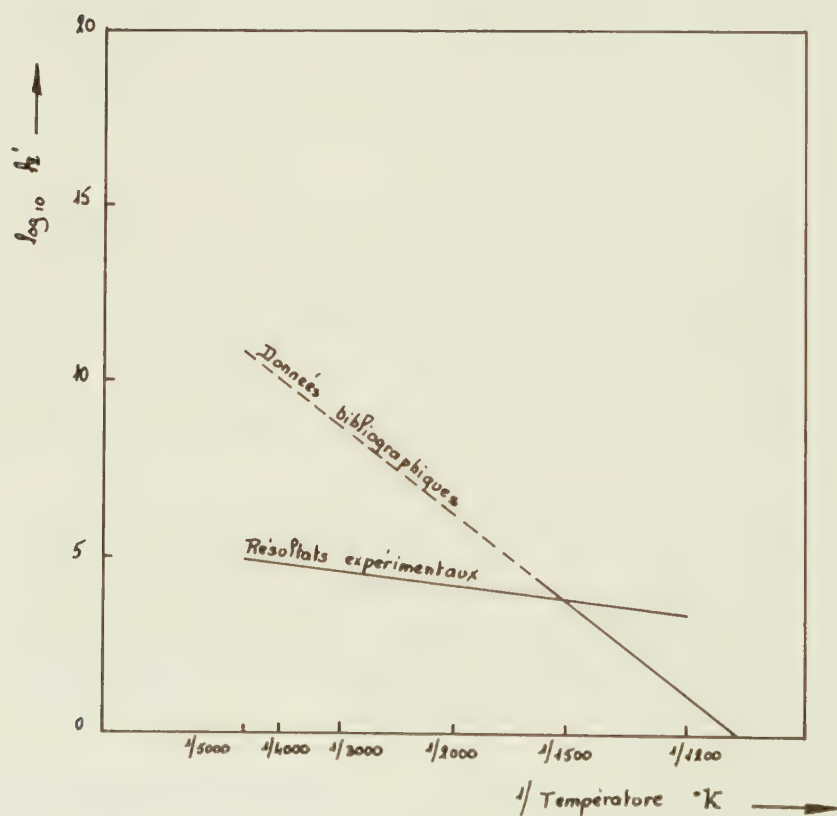


FIG. IV.13 - DIAGRAMME D'ARRHENIUS - PYROLYSE DE L'ETHANE PAR UN JET DE PLASMA D'ARGON

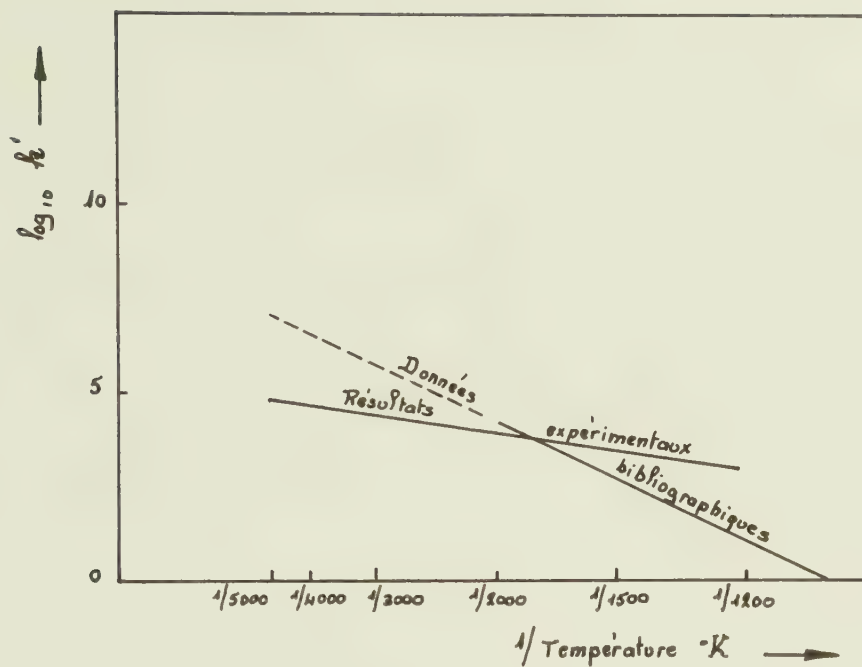


FIG. IV.14 - DIAGRAMME D'ARRHENIUS - PYROLYSE DE L'ETHYLENE PAR UN JET DE PLASMA D'ARGON

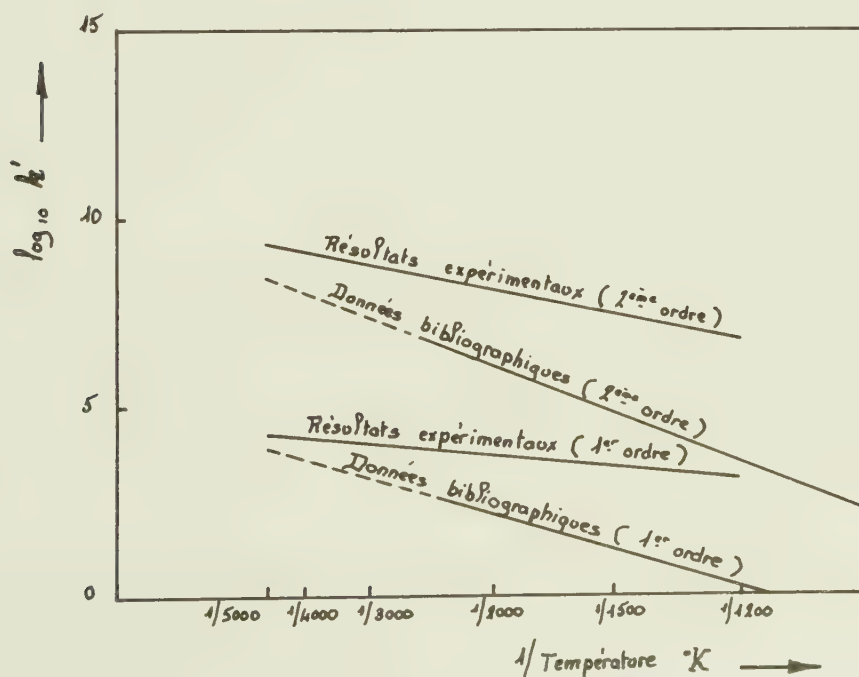


FIG. IV.15 - DIAGRAMME D'ARRHENIUS - PYROLYSE DE L'ACETYLENE PAR UN JET DE PLASMA D'ARGON

Hydrocarbures	Ordre de la réaction	Constante de vitesse (Données bibliographiques)	Constante de vitesse apparente (Hypothèse du mélange instantané)	Constante de vitesse apparente (Hypothèse du mélange progressif)
CH ₄	1	$k = 10^{12} \exp\left(-\frac{80.000}{RT}\right)$	$k' = 10^{5,8} \exp\left(-\frac{15.500}{RT}\right)$	$k'' = 10^{7,25} \exp\left(-\frac{27.500}{RT}\right)$
C ₂ H ₆	1	$k = 10^{14} \exp\left(-\frac{70.000}{RT}\right)$	$k' = 10^{6,5} \exp\left(-\frac{15.500}{RT}\right)$	$k'' = 10^{7,25} \exp\left(-\frac{27.500}{RT}\right)$
C ₂ H ₄	1	$k = 10^9 \exp\left(-\frac{45.000}{RT}\right)$	$k' = 10^{5,7} \exp\left(-\frac{15.500}{RT}\right)$	$k'' = 10^{6,5} \exp\left(-\frac{27.500}{RT}\right)$
C ₂ H ₂	1	$k = 10^5 \exp\left(-\frac{29.000}{RT}\right)$	$k' = 10^{5,2} \exp\left(-\frac{14.600}{RT}\right)$	$k'' = 10^{5,5} \exp\left(-\frac{18.500}{RT}\right)$
	2	$k = 10^{10} \exp\left(-\frac{35.000}{RT}\right)$	$k' = 10^{10,5} \exp\left(-\frac{24.100}{RT}\right)$	

FIG. IV.16 - CONSTANTES DE VITESSE « APPARENTES » DE DECOMPOSITION THERMIQUE DES HYDROCARBURES INJECTES DANS UN JET DE PLASMA

par la bibliographie. On constate que :

- Les valeurs des constantes de vitesse apparentes s'alignent sensiblement sur une droite dans les diagrammes d'ARRHENIUS.
- Les constantes de vitesse apparentes entre 1500 et 2500°K recourent les constantes de vitesse données par la bibliographie pour le méthane, l'éthane et l'éthylène. Pour l'acétylène la constante de vitesse apparente est toujours plus élevée que les références bibliographiques.
- Les pentes des droites d'ARRHENIUS expérimentales, c'est-à-dire en définitive les énergies d'activation « apparentes » sont beaucoup plus faibles que celles prévisibles par extrapolation des données bibliographiques. Le tableau de la Fig. IV.16 montre que pratiquement les constantes de vitesse apparentes expérimentales sont sensiblement les mêmes quel que soit l'hydrocarbure traité. Le facteur de fréquence apparent est proche de 10⁶ et l'énergie d'activation apparente est de l'ordre de 15.000 calories par mole pour un schéma réactionnel du premier ordre.
- Il apparaît que les hydrocarbures ont un comportement cinétique peu différencié et que les valeurs des constantes cinétiques fournies par nos expériences présentent des écarts notables par rapport à celles proposées par différents chercheurs, à l'exception de FREEMAN et SKRIVAN [4] qui ont obtenu des résultats semblables aux nôtres en utilisant la technique des générateurs de plasma.

Aussi les hypothèses admises dans le cadre de l'analyse précédente ont été reprises, discutées et soumises éventuellement à vérification par des expériences complémentaires.

Des modifications portant sur les conditions opératoires (géométrie, nature du gaz constituant le plasma : hélium, hydrogène) n'apportent pas de changements appréciables dans les valeurs des constantes de vitesse apparentes.

L'hypothèse de l'instantanéité du mélange de l'hydrocarbure avec le jet de plasma est évidemment un cas limite qui ne saurait être réalisé pratiquement, mais présentait l'avantage de simplifier les calculs. Des essais complémentaires effectués, toutes choses égales par ailleurs, en modifiant la distance entre le point d'injection et la prise de prélèvement ont montré que l'homogénéisation du mélange se fait en réalité progressivement en dépit de la turbulence élevée de l'écoulement. Aussi des calculs correspondant à des schémas réactionnels tenant compte d'une injection progressive de l'hydrocarbure dans la veine d'argon à haute température sont développés dans les paragraphes suivants.

3.4 - Schéma réactionnel, diffusionnel et monodimensionnel

Dans l'hypothèse où l'hydrocarbure diffuse progressivement dans le jet de plasma d'argon, la loi d'évolution du système peut s'écrire pour une réaction du premier ordre :

$$(1) \quad \frac{dc}{dt} = -k''c + \gamma(t)$$

- c étant la concentration molaire c'est-à-dire le nombre de moles d'hydrocarbure par unité de volume,

- $\gamma(t)$ représentant la loi de mélange c'est-à-dire le nombre de moles d'hydrocarbure qui pénètrent par unité de temps dans l'unité de volume du système chimique étudié.

L'intégration formelle de l'équation différentielle (1) conduit à l'expression :

$$(2) \quad C = \exp(-k''t) \left[\int_0^t \gamma(\tau) \exp(k''\tau) d\tau + C_0 \right]$$

C_0 étant la concentration à l'instant $t = 0$

Pour poursuivre l'étude il convient de faire un choix pour la loi de mélange.

a) Dans l'hypothèse d'une *loi de diffusion constante* $\gamma(\tau) = c^{te}$, la loi de concentration de l'hydrocarbure dans le système prend la forme constamment croissante en fonction du temps :

$$(3) \quad c = \frac{\gamma}{k} [1 - \exp(-k''t)]$$

Si l'on appelle $\Gamma(t)$ le nombre cumulé de molécules d'hydrocarbure ayant diffusé dans l'unité de volume du système depuis l'instant zéro jusqu'au temps (t) , on a la relation :

$$(4) \quad \gamma = \frac{\Gamma(t)}{t}$$

$\Gamma(t)$ se détermine au moyen des bilans d'hydrogène effectués à partir des données expérimentales de l'analyse.

b) Une étude expérimentale (Fig. IV.17) nous montre que la loi de diffusion affecte plus précisément la forme exponentielle décroissante suivante :

$$(5) \quad \gamma(\tau) = \gamma_0 \exp(-h\tau)$$

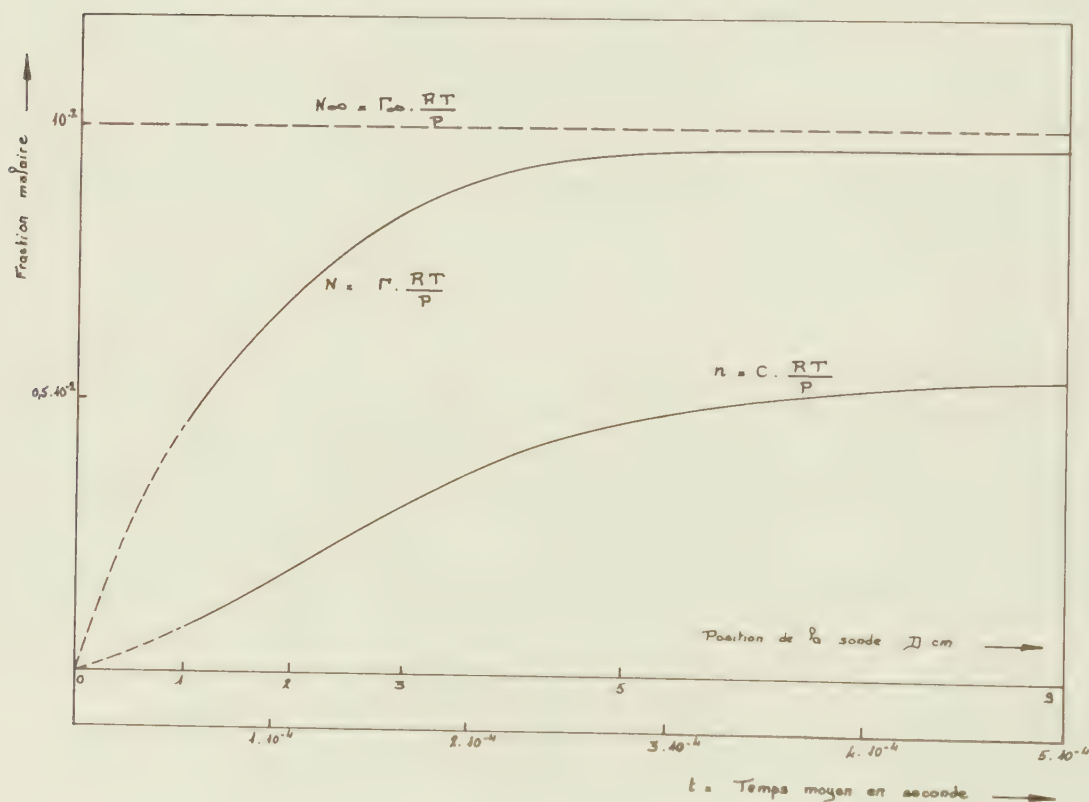


FIG. IV.17 - DETERMINATION DE LA LOI DE MELANGE DE L'HYDROCARBURE DANS LE JET DE PLASMA D'ARGON

$T = 2000^\circ \text{K}$
 $A/\text{CH}_4 = 99/1$
 $P = 1 \text{ atm}$

Les constantes γ_0 et h sont déterminées à partir des données expérimentales de la manière suivante. A l'instant d'observation t , caractérisé par une position donnée D de la sonde de prélèvement, l'analyse permet de connaître en

effectuant le bilan hydrogène le nombre cumulé $\Gamma(t)$ de molécule d'hydrocarbure qui ont diffusé dans l'unité de volume du système depuis l'instant zéro :

$$(6) \quad \Gamma(t) = \int_0^t \gamma(\tau) d\tau = \frac{\gamma_0}{h} [1 - \exp(-h\tau)]$$

Par ailleurs la mesure des débits réellement introduit dans l'appareil permet de connaître Γ_∞ correspondant à la limite de Γ , lorsque le temps d'observation tend vers l'infini ce qui correspond à un mélange parfaitement homogène :

$$(7) \quad \Gamma_\infty = \frac{\gamma_0}{h}$$

Des relations (6) et (7) on tire la valeur de h :

$$(8) \quad h = \frac{1}{t} \text{Log} \frac{\Gamma_\infty}{\Gamma_\infty - \Gamma}$$

En adoptant une loi de diffusion correspondant à l'expression (5) la loi de concentration (2) de l'hydrocarbure dans le système prend la forme suivante passant par un maximum :

$$(9) \quad c = \frac{\gamma_0}{k - h} [\exp(-ht) - \exp(-k''t)]$$

Cette expression de la concentration est en accord avec le résultat expérimental de la *Fig. IV.17* qui fait apparaître une croissance de la teneur en hydrocarbure avec la distance D et par conséquent avec t . Notons que ce résultat expérimental s'oppose à l'hypothèse du mélange instantané postulé au paragraphe précédent 3.3 et cependant formulée par certains chercheurs [2].

A partir des données expérimentales qui permettent de déterminer γ_0 , h , et $c(t)$, on déduit les valeurs de k'' à partir de l'expression (9) par une résolution graphique. Les valeurs de k'' ainsi déterminées ont été reportées sur le tableau de la *Fig. IV.16*. On constate que l'emploi d'un schéma réactionnel diffusionnel monodimensionnel ne modifie pas essentiellement les constantes de vitesse apparentes qui restent encore pratiquement indépendantes de la nature de l'hydrocarbure et éloignées des valeurs des constantes de vitesse généralement admises.

Ce deuxième schéma réactionnel encore simple, parce que monotherme, ne permet pas d'interpréter en totalité les résultats expérimentaux, nous lui substituerons un modèle réactionnel ditherme plus élaboré.

3.5 - Schéma réactionnel diffusionnel avec écoulement ditherme subdivisé en deux zones

L'écoulement en jet libre est considéré comme constitué par un noyau central cylindrique de section constante à température élevée, constante et uniforme, entouré

par une couche périphérique de section également constante à température moins élevée, constante et uniforme. L'hydrocarbure injecté uniformément dans la couche périphérique froide, au point d'abscisse nulle, diffuse ensuite progressivement dans le noyau central à haute température où il subit une pyrolyse intense.

Les notations adoptées sont les suivantes, l'indice 1 correspondant à la couche périphérique froide, l'indice 2 au noyau central chaud :

- x	abscisse longitudinale de l'écoulement
- $c_1(x)$, $c_2(x)$	concentrations molaires de l'hydrocarbure à l'abscisse x Pour $x = 0$: $c_1 = c_{1,0}$, $c_2 = 0$
- a_1 , a_2	aires constantes des sections droites des deux parties de l'écoulement
- u_1 , u_2	vitesse constantes des deux parties de l'écoulement
- h_1 , h_2	coefficient d'échange entre les deux zones
- k_1 , k_2	constante de vitesse de décomposition thermique de l'hydrocarbure (réaction du premier ordre).

Considérons une tranche de l'écoulement d'épaisseur dx et d'abscisse x . Pour cette tranche les bilans moléculaires de l'hydrocarbure considéré s'écrivent, en l'absence de diffusion longitudinale :

$$\begin{cases} a_1 u_1 [c_1 - (c_1 + dc_1)] = h_1 a_1 dx (c_1 - c_2) + k_1 c_1 a_1 dx \\ a_2 u_2 [c_2 - (c_2 + dc_2)] = h_2 a_2 dx (c_2 - c_1) + k_2 c_2 a_2 dx \end{cases}$$

D'où :

$$\begin{aligned} (1) \quad & \frac{dc_1}{dx} - \frac{k_1}{u_1} c_1 = - \frac{h_1}{u_1} (c_1 - c_2) \\ (2) \quad & \frac{dc_2}{dx} - \frac{k_2}{u_2} c_2 = - \frac{h_2}{u_2} (c_2 - c_1) \end{aligned}$$

Pour résoudre ce système d'équations différentielles posons :

$$c_2 - c_1 = \delta$$

A partir des équations (1) et (2) il vient :

$$(3) \quad \delta'' + \sigma \delta' + \omega \delta = 0$$

$$\text{avec (4)} \quad \sigma = \frac{k_1 + h_1}{u_1} + \frac{k_2 + h_2}{u_2}$$

$$(5) \quad \omega = \frac{(h_1 + k_1) k_2 + k_1 h_2}{u_1 u_2}$$

La solution de l'équation différentielle du deuxième ordre (3) est de la forme :

$$(6) \quad \delta = A \exp(r_1 x) + B \exp(r_2 x)$$

où r_1 et r_2 sont les racines de l'équation caractéristique correspondante :

$$(7) \quad \left. \begin{matrix} r_1 \\ r_2 \end{matrix} \right\} = \frac{-\sigma \pm \sqrt{\sigma^2 - 4\omega}}{2}$$

Les grandeurs σ et ω étant positives, les racines r_1 et r_2 sont, soit toutes deux imaginaires ce qui correspond à un régime d'échange oscillatoire amorti, soit toutes deux réelles négatives ce qui correspond à un régime exponentiellement décroissant en fonction de x pour les échanges d'hydrocarbures entre les deux zones de l'écoulement.

Les constantes A et B sont déterminées par les conditions initiales à l'abscisse $x = 0$, l'expression (6) s'écrit alors :

$$(8) \quad \delta = -c_{1,0} \frac{\exp(r_1 x) + \lambda \exp(r_2 x)}{1 + \lambda}$$

avec

$$(9) \quad \lambda = \frac{\frac{h_2}{u_2} - \frac{h_1 + k_1}{u_1} - r_1}{\frac{h_2}{u_2} - \frac{h_1 + k_1}{u_1} - r_2}$$

Reportant l'expression de δ , terme gérant les échanges d'hydrocarbure entre les deux zones de l'écoulement, dans les équations différentielles (1) et (2) l'intégration de ces dernières fournit les solutions suivantes :

$$\begin{aligned}
 (10) \quad c_1 &= c_{1,0} \exp\left(-\frac{k_1}{u_1}x\right) - \frac{h_1 c_{1,0}}{u_1(1+\lambda)} \left[\frac{\exp(r_1 x) - \exp\left(-\frac{k_1}{u_1}x\right)}{\frac{k_1}{u_1} + r_1} + \lambda \frac{\exp(r_2 x) - \exp\left(-\frac{k_1}{u_1}x\right)}{\frac{k_1}{u_1} + r_2} \right] \\
 (11) \quad c_2 &= \frac{h_2 c_{1,0}}{u_2(1+\lambda)} \left[\frac{\exp(r_1 x) - \exp\left(-\frac{k_2}{u_2}x\right)}{\frac{k_2}{u_2} + r_1} + \lambda \frac{\exp(r_2 x) - \exp\left(-\frac{k_2}{u_2}x\right)}{\frac{k_2}{u_2} + r_2} \right]
 \end{aligned}$$

Ces expressions complexes des concentrations c_1 et c_2 en hydrocarbure de la couche périphérique froide et du noyau central à haute température constituant l'écoulement, introduisent quatre constantes d'espace et de temps : $1/r_1$, $1/r_2$ et $1/k_1$ ou $1/k_2$. Elles permettent d'interpréter qualitativement certains résultats expérimentaux.

Le taux de décomposition de l'hydrocarbure est géré essentiellement par la diffusion de ce dernier dans la zone à haute température, diffusion qui atténue et limite le rôle de la cinétique chimique. Les taux de décomposition expérimentaux obtenus sont en effet très sensiblement identiques quelle que soit la nature de l'hydrocarbure méthane, éthane, éthylène, acétylène (Fig. IV.11).

Les constantes de vitesse k_1 et k_2 de décomposition thermique de l'hydrocarbure interviennent de plus de manière complexe dans les expressions de c_1 et c_2 conjointement aux constantes de diffusion h_1 et h_2 .

On peut introduire dans les expressions de c_1 et c_2 la notion de temps moyen de réaction $\bar{\tau}$ en posant : $\bar{\tau} = \frac{x}{\bar{V}}$ avec $\bar{V}$ vitesse moyenne de l'écoulement donné par l'expression :

$$(12) \quad \bar{V} = \frac{a_1 u_1 + a_2 u_2}{a_1 + a_2}$$

Les expériences effectuées sur le noyau à haute température de l'écoulement déterminent la valeur du groupement $k_2 \frac{\bar{V}}{u_2} < k_2$ ce qui explique que les résultats expérimentaux donnent des constantes de vitesse apparentes $k_2 \frac{\bar{V}}{u_2}$ plus petites que les constantes de vitesse k_2 mesurées directement par d'autres méthodes. Réciproquement dans la couche périphérique froide, compte tenu de ce que $k_1 \frac{\bar{V}}{u_1} > k_1$, la cinétique de décomposition sera apparemment activée, le temps de séjour dans la couche périphérique froide étant nettement supérieur au temps moyen.

Ces résultats correspondent à une subdivision de l'écoulement en deux zones thermiques; en réalité les constantes de vitesse apparentes sont liées à la répartition des vitesses et des températures. Toutes modifications sur la puissance électrique et la géométrie joueront sur le fractionnement en couches multiples qui est lié à la distribution des sources froides et chaudes. Ceci a pour conséquence, entre autres, qu'une élévation de l'intensité électrique dans l'arc du chalumeau à plasma accroît le noyau à haute température, donc la surface d'échange entre les deux zones, et par suite le taux de décomposition α de l'hydrocarbure (sans pour cela modifier notablement le rendement effectif ρ' de conversion de l'hydrocarbure en acétylène comme nous le verrons ultérieurement).

Par ailleurs la prise d'analyse, en raison de ses dimensions, prélève des gaz du noyau central à haute température, et une fraction plus ou moins importante de la couche périphérique. Cette fraction est fonction non seulement de la position de la sonde par rapport au jet de plasma mais également de la géométrie et de la puissance électrique délivrée.

*
* *

Ce modèle d'écoulement à deux zones généralise les modèles précédemment utilisés pour interpréter la décomposition thermique d'un hydrocarbure injecté dans un jet de plasma. ANDERSON et CASE [2] ont postulé un modèle monodimensionnel avec mélange instantané, suivi d'une décomposition du méthane suivant les lois de la *cinétique chimique*. Les interprétations cinétiques obtenues selon ce modèle seraient valables dans la mesure où le temps nécessaire pour que le mélange s'effectue, puisse être négligé devant le temps de réaction.

FREEMAN et SKRIVAN [4], à l'inverse, postulent un modèle dans lequel la décomposition thermique du méthane est entièrement gérée et limitée par la *diffusion* dans le jet de plasma. L'étude précédente procède à la synthèse des hypothèses apparemment contradictoires utilisées par ces auteurs, et propose un schéma réactionnel dans lequel l'écoulement est subdivisé en deux zones thermiques avec *diffusion* réciproque, et décomposition de l'hydrocarbure selon les lois de la *cinétique chimique*.

3.6 - Schéma réactionnel généralisé

La généralisation à un écoulement subdivisé en zones plus nombreuses conduit à une équation aux dérivées partielles. Pour établir cette équation fondamentale géométrique la distribution des concentrations, considérons une cellule élémentaire de l'écoulement. Dans l'unité de volume, dans l'unité de temps, le bilan moléculaire d'une espèce (par exemple d'un hydrocarbure assujéti à une décomposition selon une réaction du premier ordre) s'écrit :

$$(13) \quad - \operatorname{div} \vec{j} - kc = \frac{Dc}{Dt}$$

avec

$\vec{j}$: flux moléculaire $\frac{Dc}{Dt}$: la « dérivée particulière », la particule étant animée d'une vitesse $\vec{V}$, s'écrit encore : $\frac{Dc}{Dt} = \frac{\partial c}{\partial t} + \vec{V} \cdot \operatorname{grad} c$
--

La loi de diffusion, ou loi de FICK, relie le flux particulaire $\vec{j}$ à la concentration c par le coefficient de diffusion $\mathcal{D}$ selon l'expression :

$$(14) \quad \vec{j} = - \mathcal{D} \overrightarrow{\text{grad } c}$$

en reportant dans la relation (13) l'équation générale de distribution des concentrations s'écrit :

(15)

$$\Delta c = \frac{1}{\gamma} \frac{Dc}{Dt} + kc$$

Cette équation de distribution des concentrations présente une analogie étroite avec l'équation de distribution des températures :

(16)

$$\Delta T = \frac{1}{D} \frac{DT}{Dt} + \frac{\Pi}{\Lambda}$$

- la concentration moléculaire c correspond à la température T ,
- le coefficient de diffusion moléculaire $\mathcal{D}$ correspond au coefficient de diffusivité calorifique $D = \frac{\Lambda}{\rho C_m}$ (Λ conductibilité thermique, ρ masse volumique, C_m chaleur spécifique massique),
- le terme kc de disparition des molécules de l'espèce considérée correspond au terme Π/Λ , Π étant un terme de source de refroidissement,
- le flux moléculaire $\vec{j}$ correspond au flux de chaleur

L'analogie formelle des équations (15) et (16) montre qu'en définitive, la distribution des concentrations s'apparente étroitement à la distribution des températures.

La solution généralisée précédente (équation (15)) ferait intervenir, pour la répartition de l'hydrocarbure dans l'écoulement bidimensionnel de plasma doté d'une symétrie de révolution, des fonctions exponentielles de l'abscisse longitudinale (tout comme dans le cas d'un écoulement diatherme) et des développements en fonction de BESSEL pour les distributions radiales.

La complexité de telles solutions, due à l'hétérogénéité fondamentale de l'écoulement, fait ressortir la difficulté d'emploi des générateurs de plasma pour l'étude de la cinétique de décomposition thermique des hydrocarbures, et la détermination des constantes de vitesse correspondantes.

4 - BILANS MOLECULAIRES ET ATOMIQUES

A partir des résultats expérimentaux obtenus, l'établissement des bilans de molécules et d'atomes de carbone, d'hydrogène et d'argon, permet de déduire un certain nombre de renseignements concernant les transformations physico-chimiques (taux de décomposition, conversion en acétylène) subies par les molécules d'hydrocarbures au cours de la pyrolyse dans le générateur de plasma.

4.1 - Taux de décomposition, rendements de conversions des hydrocarbures

Après pyrolyse, les produits de réaction sont constitués d'une part d'une fraction résiduelle de l'hydrocarbure initial, et d'autre part des produits de décomposition ou de conversion de l'hydrocarbure.

On conviendra d'appeler *taux de décomposition* α d'un hydrocarbure, le rapport du nombre de molécules décomposées ou nombre initial de molécules. (Pourcentage de molécules d'hydrocarbure décomposées).

La décomposition thermique des hydrocarbures méthane, éthane, éthylène caractérisée donc par le taux de décomposition α , s'accompagne d'une formation consécutive d'acétylène. On définit les rendements suivants :

- *Le rendement de conversion pratique* ρ d'un hydrocarbure en acétylène est égal au rapport du nombre de molécules de l'hydrocarbure transformées en acétylène ou nombre initial de molécules de l'hydrocarbure. (Pourcentage de molécules d'hydrocarbure transformées en acétylène);
- *Le rendement de conversion effectif* ρ' est égal au rapport du nombre de molécules d'hydrocarbure transformées en acétylène au nombre global de molécules d'hydrocarbure décomposées ou transformées lors de la réaction. (Pourcentage de molécules décomposées transformées en acétylène). (*) (**)

Entre les rendements pratique ρ , effectif ρ' et le taux de décomposition α on a la relation :

$$\alpha \rho' = \rho$$

4.2 - Influence de la température « moyenne » du jet de plasma

Afin de s'affranchir, dans la mesure du possible de l'influence des autres facteurs (processus de mélange temps de réaction, etc...), les conditions opératoires ont été maintenues rigoureusement constantes à l'exclusion de la puissance électrique fournie au jet de plasma.

(*) Les valeurs de α , ρ et ρ' sont déterminées en effectuant les bilans atomiques d'hydrogène et de carbone à partir des résultats de l'analyse.

(**) Dans le cas de la pyrolyse de l'acétylène les définitions précédentes dégénèrent. Les rendements de conversion pratique ρ et effectif ρ' sont pris alors, par convention, égaux au rapport du nombre de molécules d'acétylène résiduel au nombre initial de molécules d'acétylène :

$$\rho = \rho' = 1 - \alpha$$

On a reporté sur la Fig. IV.18 le taux de décomposition α et les rendements de conversion pratique ρ et effectif ρ' en fonction de la température moyenne T de pyrolyse (c'est-à-dire sensiblement celle de l'argon) pour les hydrocarbures méthane, éthane, éthylène, acétylène dans les conditions expérimentales suivantes :

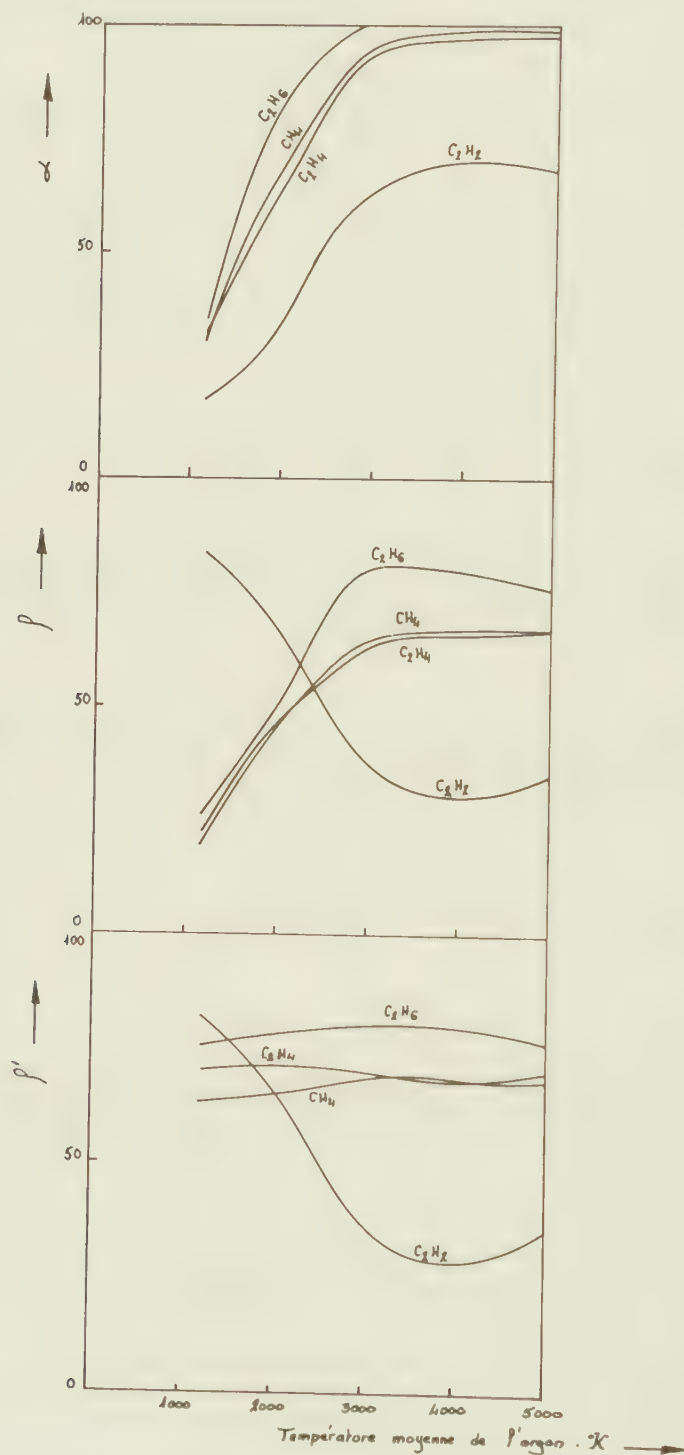


FIG. IV.18 - TAUX DE DECOMPOSITION α , RENDEMENTS DE CONVERSION PRATIQUE ρ ET EFFECTIF ρ' DES HYDROCARBURES PYROLYSES PAR UN JET DE PLASMA D'ARGON
(Pression = 1 atm - débit hydrocarbure/débit argon = 1/99)

- débit d'argon : 32,67 l/min
- débit d'hydrocarbure : 0,33 l/min
- pression de réaction : 1 atmosphère
- prise d'analyse à poste fixe : $D = 3$ cm
- température T : température moyenne de l'argon, déterminée par bilan d'enthalpie.

Aux températures moyennes T inférieures à 3000°K les taux de décomposition α sont sensiblement linéaires en fonction de la température moyenne du jet de plasma d'argon (ou ce qui revient au même, de l'enthalpie). Les rendements de conversion pratiques ρ ont des évolutions tout d'abord sensiblement linéaires, parallèlement à celles des taux de décomposition α , puis tendent vers une limite lorsque la décomposition de l'hydrocarbure devient totale ($x = 100$ %).

Les rendements de conversion effectifs ρ' sont remarquablement indépendants de la température moyenne T de pyrolyse, c'est-à-dire de l'enthalpie disponible dans le jet de plasma d'argon.

4.3 - Influence de la nature de l'hydrocarbure

Les valeurs de α , ρ , ρ' pour les différents hydrocarbures méthane, éthane, éthylène, acétylène ont été reportées sur un même graphique (Fig. IV.18).

Les taux de décomposition α caractérisent les stabilités thermiques respectives, des différents hydrocarbures dans les conditions opératoires rigoureusement identiques présentes. L'acétylène apparaît comme le plus stable, puis l'éthylène et le méthane très voisins l'un de l'autre et enfin l'éthane. Le taux de décomposition de l'acétylène ne dépasse pas la valeur de 70 % dans les conditions utilisées.

Les rendements de conversion pratique ρ et effectif ρ' classent les hydrocarbures dans le même ordre, le meilleur rendement de conversion ($\rho = 75$ %) correspondant à l'éthane.

4.4 - Influence des débits et proportions respectives argon/hydrocarbures

Sur la Fig. IV.19 on a reporté en fonction de la température moyenne T initiale de l'argon, les valeurs de α , ρ , ρ' obtenues pour deux séries d'expériences correspondant à deux rapports différents des débits volumiques d'argon et de méthane : $A/CH_4 = 9/1$ ($A = 18$ l/min, $CH_4 = 2$ l/min) et $A/CH_4 = 99/1$ ($A = 32,67$ l/min, $CH_4 = 0,33$ l/min).

On note, dans le cas où le rapport argon/méthane est réduit ($A/CH_4 = 9/1$) la linéarité du taux de décomposition α , des rendements de conversion pratique ρ et effectif ρ' en fonction de la température T moyenne initiale c'est-à-dire en définitive de l'enthalpie disponible dans le jet de plasma d'argon.

Pour une température T moyenne initiale donnée de ce dernier le taux de décomposition et les rendements de conversion sont améliorés par un accroissement du rapport des débits volumiques argon/méthane. Cet effet, correspond à un accroissement corrélatif de l'enthalpie disponible pour la pyrolyse de l'hydrocarbure comme le fait apparaître le graphique de la Fig. IV.20. Sur cette figure on a reporté la valeur

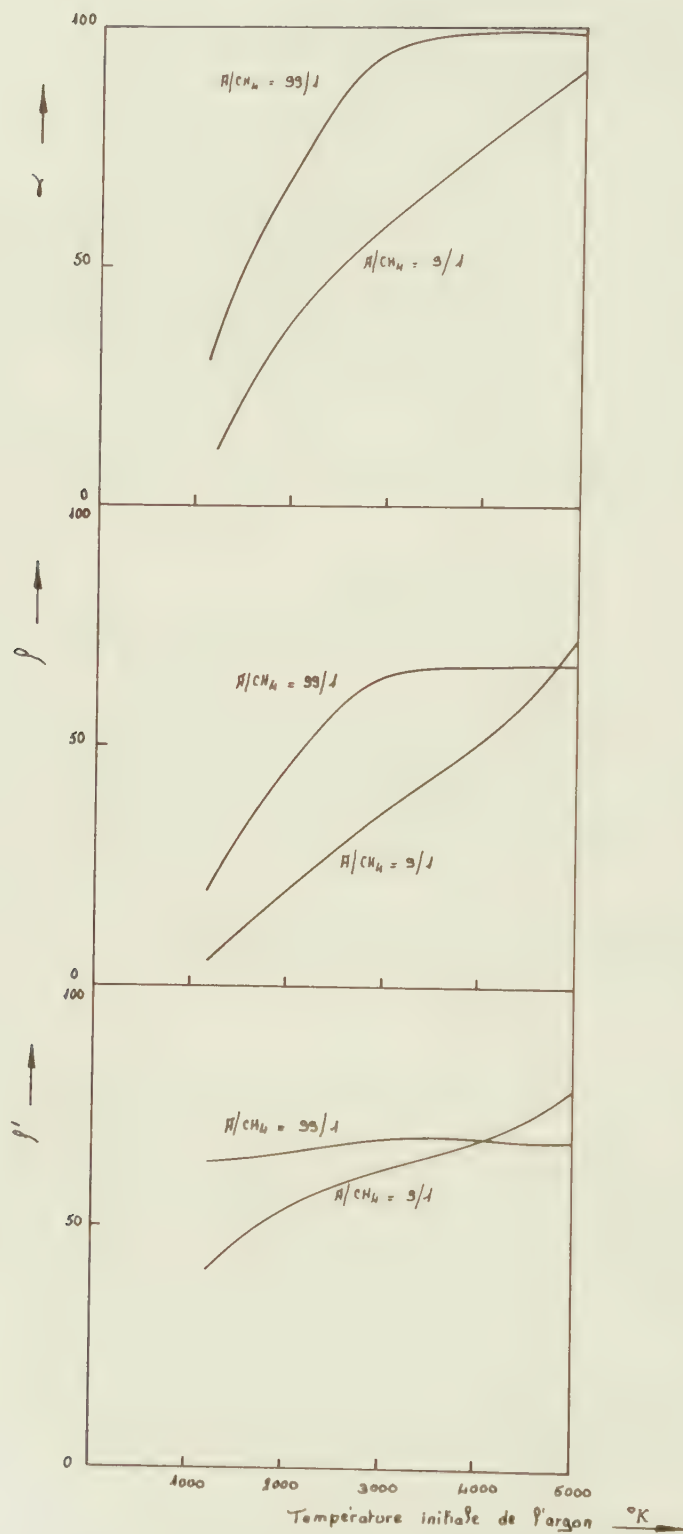


FIG. IV.19 - INFLUENCE DES PROPORTIONS RESPECTIVES ARGON/METHANE SUR LE TAUX DE DECOMPOSITION α ET LES RENDEMENTS DE CONVERSION PRATIQUE ρ ET EFFECTIF ρ'

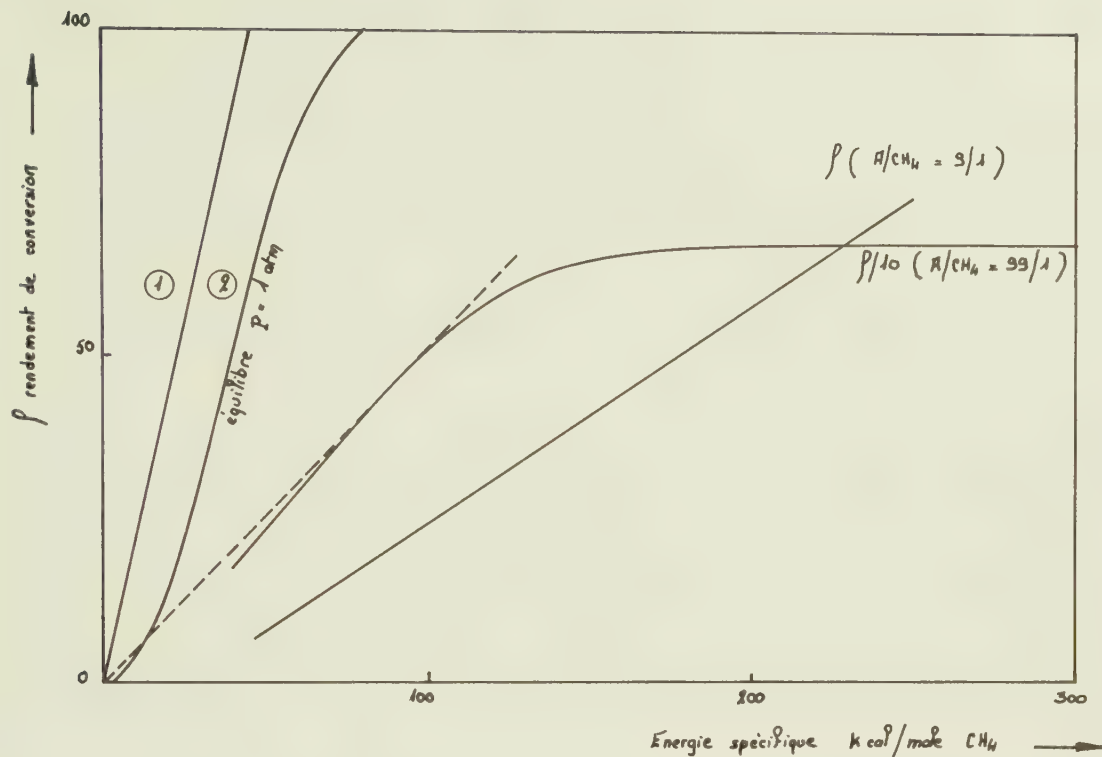


FIG. IV.20 - INFLUENCE DE L'ENERGIE SPECIFIQUE SUR LE RENDEMENT DE CONVERSION

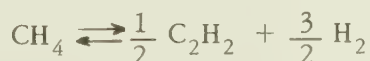
du rendement de conversion pratique ρ des résultats précédents, en fonction de l'enthalpie nette disponible au-dessus de 300°K et rapportée à une mole de méthane, ou «énergie molaire spécifique».

Sur un tel graphique le point de fonctionnement expérimental optimal, correspondant à la dépense d'énergie minimale par mole d'acétylène élaborée, est donné par le point de tangence à la courbe du rendement de conversion pratique, de la droite issue de l'origine des axes de coordonnées. A titre indicatif on a reporté sur ce même graphique les courbes correspondant aux énergies minimales thermodynamiquement requises pour effectuer :

- soit la réaction à la température ambiante (courbe ①)



- soit la réaction équilibrée sous la pression atmosphérique (courbe ②)



4.5 - Influence des autres paramètres - Conséquences

Les résultats précédents n'ont qu'une valeur relative et ne sont valables que pour un dispositif expérimental donné. En effet, comme le laissaient prévoir les conclusions de l'étude analytique des processus cinétiques au paragraphe 3 précédent, des transformations du montage expérimental, entraînant des modifications profondes dans la cinématique du mélange argon-hydrocarbure et par suite dans les cycles thermiques des différentes molécules d'hydrocarbures, affectent les valeurs des taux de décomposition α , des rendements de conversion pratique ρ et effectif ρ' .

D'une manière générale toutes modifications tendant à ralentir le processus de mélange conduit, comme il fallait s'y attendre, à une diminution des valeurs de α , ρ et ρ' .

Parmi ces grandeurs, le rendement de conversion effectif ρ' relatif à la fraction de l'hydrocarbure effectivement pyrolysé à haute température, reflète le plus variablement le cycle thermique et la cinétique chimique intervenus au cours de la pyrolyse. Il est remarquablement indépendant de la position de la prise d'analyse, de l'enthalpie disponible dans le jet de plasma et se trouve fixé pour une géométrie donnée de l'écoulement gazeux. Il est considérablement amélioré et atteint près de 100 %, par une diminution du rapport des débits argon/hydrocarbure ce qui conduit à des évolutions rapidement décroissantes de la température, inhibant ainsi la décomposition de l'acétylène formé.

5 - CONSIDERATIONS ENERGETIQUES

La recherche des conditions de fonctionnement optimales et l'interprétation des résultats expérimentaux de la pyrolyse des hydrocarbures dans un générateur de plasma peuvent s'effectuer, en première approximation, au moyen de diagrammes fondés sur des considérations thermodynamiques.

5.1 - Energie requise pour la formation de l'acétylène

Sur le diagramme de la *Figure IV.21* l'énergie nécessaire pour former une mole d'acétylène à partir de méthane est reportée en fonction de la température pour différents rendements de conversion ρ du méthane ou acétylène selon la réaction :



Les courbes « iso-rendement ρ » sont obtenues en calculant la chaleur nécessaire pour porter le méthane jusqu'à la température considérée, à laquelle on ajoute la chaleur de formation de l'acétylène à cette température. Considérons, par exemple le point de la ligne de rendement $\rho = 40 \%$, correspondant à 3000°K: le rendement de conversion étant de 40 %, cinq moles de méthane sont nécessaires pour obtenir une mole d'acétylène. L'énergie requise pour chauffer 5 moles de méthane de la température ambiante 298°K jusqu'à 3000°K, est de 265 kilo-calories; la chaleur de formation d'une mole d'acétylène à 3000°K étant de 94 kilo-calories environ, la somme de ces deux valeurs, soit 359 kcal, représente l'ordonnée du point considéré.

Il existe une température minimale sur chaque courbe « d'iso-rendement ρ »

pour laquelle le rendement de conversion thermodynamiquement possible, correspond à celui de la réaction équilibrée suivante :

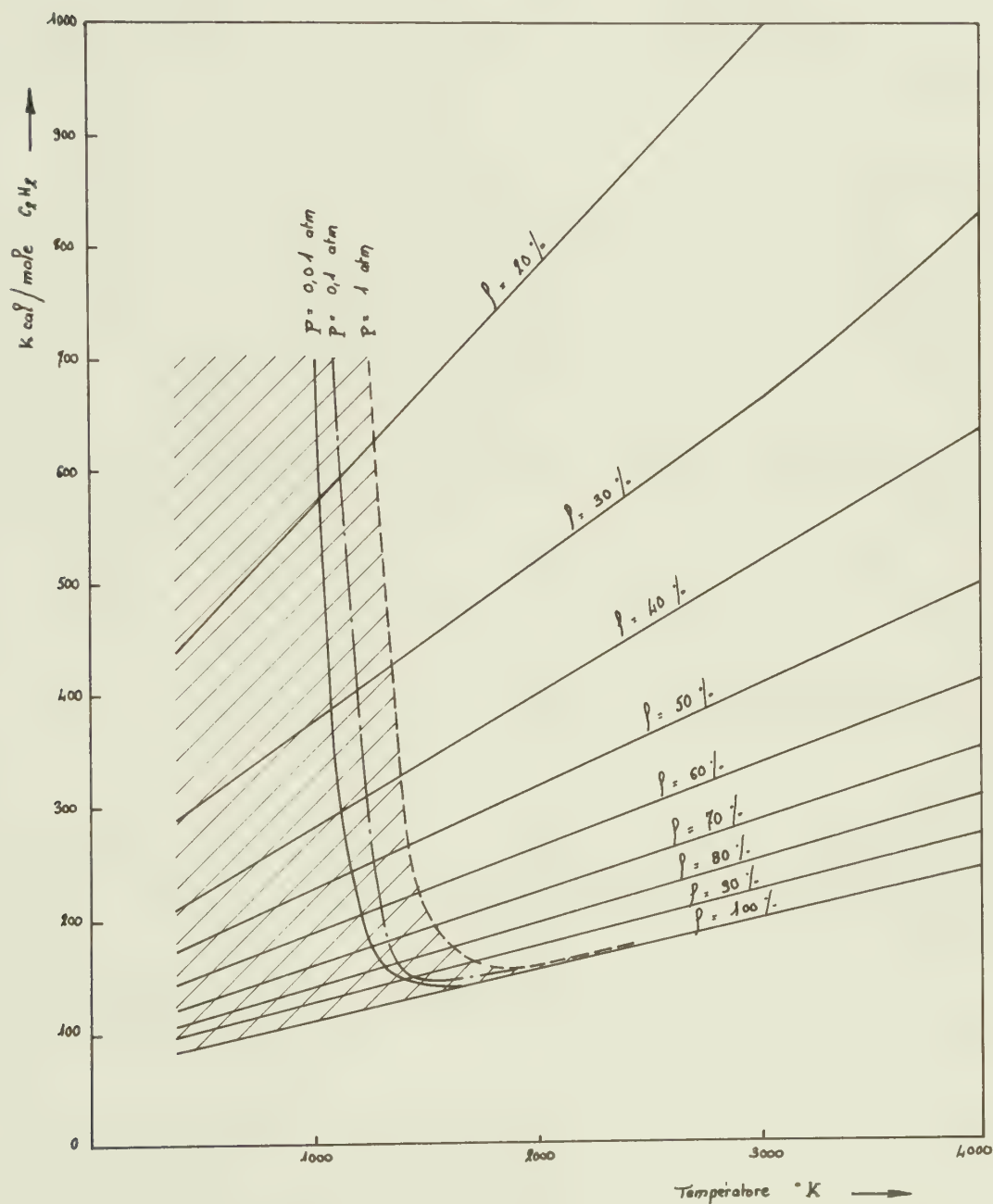
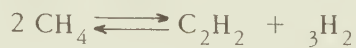
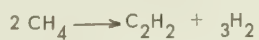


FIG. IV.21 - ENERGIE REQUISE POUR LA FORMATION DE 1 MOLE DE C_2H_2 EN FONCTION DE LA TEMPERATURE, SELON LA REACTION :



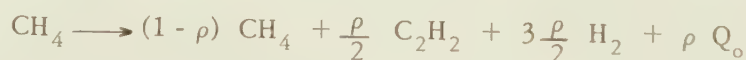
Sur la *Figure IV.21* on a joint les différents points correspondant à ces températures d'équilibre (pression $P = 1, 0, 1$ et $0,01$ atmosphère) par une courbe qui délimite le domaine des fonctionnements thermodynamiquement possibles.

Fondé uniquement sur des considérations d'énergétique et d'équilibre, le diagramme ainsi construit précise également le domaine de fonctionnement énergétiquement intéressant; ce domaine se situe au voisinage de la partie inférieure de la courbe d'équilibre où les rendements de conversion sont élevés et les énergies requises sont minimales. Ce type de diagramme se généraliserait aisément au cas de l'éthane et de l'éthylène.

5.2 - Diagramme de fonctionnement - Répartition des énergies

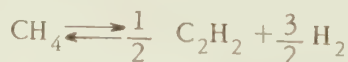
Dans le cas de la pyrolyse d'un hydrocarbure à haute température au moyen d'un générateur de plasma, l'énergie est apportée par le jet de plasma. A l'issue de la réaction, seule une fraction de cette énergie a été efficacement utilisée pour former de l'acétylène; une fraction notable subsiste à l'état de chaleur sensible dans le gaz principal constitutif du plasma (argon). Les conditions de fonctionnement et la recherche d'un optimum peuvent s'analyser sur le diagramme de la *Figure IV.22*.

A la partie supérieure de ce diagramme on a reporté la variation d'enthalpie d'un système constitué initialement par une mole de méthane, en fonction de la température et du rendement de conversion ρ du méthane en acétylène suivant la réaction



Q_0 étant la chaleur de réaction à 298°K .

Le calcul d'équilibre de la réaction :



fournit la valeur du rendement de conversion ρ à l'équilibre en fonction de la température et de la pression. Reportée sur le graphique, la courbe correspondant à cet équilibre (pour la pression de 1 atmosphère) délimite un domaine de fonctionnement thermodynamiquement possible.

Pour étudier la pyrolyse du méthane par un jet de plasma d'argon, ce diagramme est complété en reportant, à la partie inférieure, l'enthalpie des molécules de l'argon utilisé comme vecteur calorifique.

Si l'on postule que la réaction est adiabatique, l'évolution du système s'effectue suivant des droites obliques. Par exemple au point ① le système comprend initialement, avant mélange, 9 moles d'argon à 3000°K et 1 mole de méthane à 298°K . Au point ② le mélange étant effectué, la température homogénéisée s'établit à 2240°K . Au point ③ la réaction de décomposition est amorcée, une fraction $\rho = 60\%$ de la mole de méthane est décomposée et transformée en $0,3$ mole de C_2H_2 et $0,9$ mole de H_2 . Cette réaction endothermique abaisse la température de l'ensemble du système de 2240°K à 1800°K .

Enfin au point (4) la décomposition de la mole de méthane est totale, la température correspondante est de 1560°K environ.

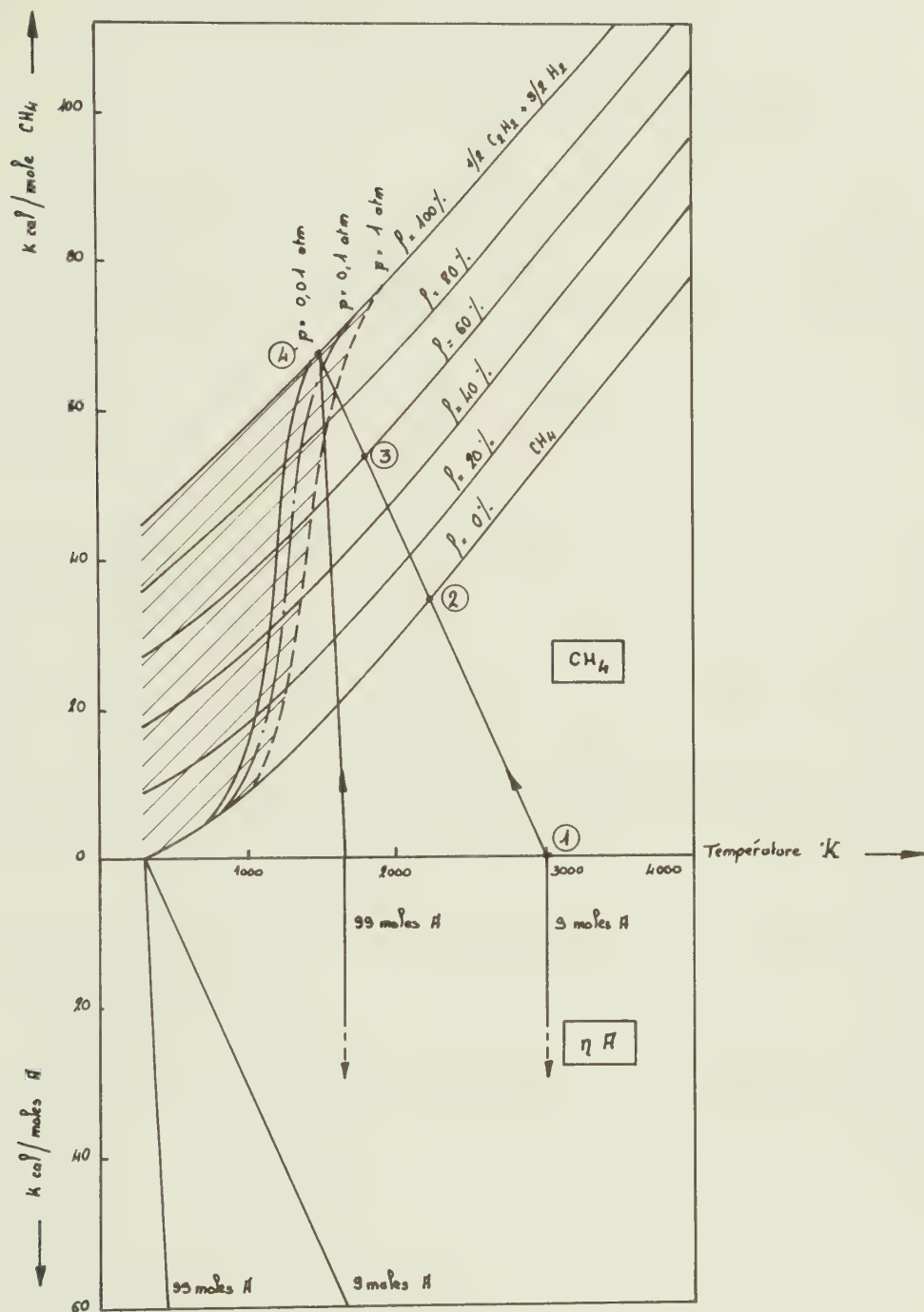


FIG. IV.22 - PYROLYSE DU METHANE PAR UN JET DE PLASMA D'ARGON
DIAGRAMME DE FONCTIONNEMENT - REPARTITION DES ENERGIES

Un tel diagramme permet de suivre au cours de l'évolution de la réaction, la répartition des énergies entre l'argon et les divers produits de pyrolyse du méthane.

Ainsi par exemple au point ④, sur 121,5 kcal apportées initialement par les 9 moles d'argon, 67 kcal ont été utilisées pour échauffer le méthane (35 kcal) puis pour effectuer sa décomposition (32 kcal). Il subsiste donc 54,5 kcal dans l'argon à la température de 1550°K.

Le même état final est obtenu à partir d'un système initial constitué de 99 moles d'argon à 1750°K et de 1 mole de méthane à 298°K.

Dans ce cas l'énergie dépensée pour former une mole d'acétylène s'élève à 1440 kcal (à rapprocher des 243,0 kcal mises en oeuvre précédemment).

En résumé les diagrammes précédents fondés sur des considérations énergétiques et thermodynamiques permettent d'orienter la recherche des conditions de fonctionnement optimal pour la pyrolyse des hydrocarbures au moyen d'un générateur de plasma.

*
* *
*

L'étude expérimentale précédente concernant la pyrolyse des divers hydrocarbures gazeux au moyen d'un générateur de plasma a fourni les principaux éléments suivants :

- la pyrolyse du méthane, de l'éthane et de l'éthylène dans un jet de plasma d'argon donne lieu à la formation d'acétylène,
 - l'hypothèse de l'équilibre, émise par certains auteurs, n'est pas vérifiée,
 - la pyrolyse des hydrocarbures est essentiellement gérée par la vitesse de diffusion de ce dernier dans la zone à haute température. Cette diffusion qui dépend du dispositif opératoire (géométrie, champ de vitesse, etc...) limite et masque le rôle de la cinétique chimique,
 - un modèle réactionnel, représentant les phénomènes se déroulant dans un tel réacteur à haute température, est élaboré. Il généralise les modèles précédemment proposés par divers auteurs, et permet l'interprétation qualitative sinon quantitative des résultats expérimentaux,
 - les bilans moléculaires ou atomiques et les bilans énergétiques fondés sur la connaissance des seules conditions d'entrée et de sortie du réacteur, conduisent au tracé de diagrammes permettant d'orienter la recherche des conditions optimales de pyrolyse.
-

C O N C L U S I O N

La mise au point récente des « générateurs de plasma », dispositifs susceptibles de porter couramment les systèmes gazeux à des températures très élevées inaccessibles jusqu'alors, a suscité ces dernières années un renouvellement d'intérêt pour la chimie des hautes températures.

Dans ce cadre, l'étude théorique et expérimentale précédente a procédé à l'analyse des possibilités et conditions de formation de l'acétylène aux températures supérieures à 2000°K.

*
* *

1 - DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

Une recherche bibliographique nous a montré que sur le plan expérimental relativement *peu de recherches théoriques* concernant la formation de l'acétylène ont été effectuées *aux températures supérieures à 2000°K*. Par suite des difficultés expérimentales la plupart des travaux sur la synthèse de l'acétylène ou la formation de l'acétylène par pyrolyse d'hydrocarbures a été en effet effectuée à des températures inférieures à 2000°K. Aux températures plus élevées, l'action directe de l'arc électrique sur l'hydrogène ou les hydrocarbures, a fait l'objet de très nombreuses études expérimentales dont les résultats sont extrêmement dispersés : l'analyse de ces dernières est donc difficile, quand elle n'est pas impossible, par suite de l'imprécision et de la complexité des conditions expérimentales (températures, temps de réaction, etc...).

Récemment *les générateurs de plasma* où des dispositifs dérivés ont été proposés et mis en oeuvre pour l'élaboration de l'acétylène. BADDOUR et ses collaborateurs ([1], [7] à [10]) ont réalisé la synthèse de l'acétylène dans des proportions remarquables à partir de carbone et d'hydrogène dans un arc intensif. Les conditions expérimentales réelles de température, de composition et d'énergie mises en oeuvre ne peuvent être précisées par les auteurs; néanmoins une interprétation qualitative des résultats bruts, fondée sur les calculs d'équilibre des systèmes carbone-hydrogène à très haute température, est proposée.

Par ailleurs différents laboratoires ont obtenu la formation de l'acétylène à partir d'hydrocarbures au moyen des générateurs de plasma dans des conditions énergétiques intéressantes. Cependant, *les phénomènes de base intervenant dans le processus de formation de l'acétylène dans les générateurs de plasma sont encore mal connus*. En effet deux groupes de chercheurs étudiant indépendamment tous deux l'action pyrolysante d'un jet de plasma d'argon ou d'hydrogène sur le méthane avec formation consécutive d'acétylène, proposent des interprétations fondées sur des hypothèses totalement opposées. ANDERSON et CASE [2] postulant l'instantanéité

du mélange du jet de plasma avec le méthane injecté utilisent un modèle réactionnel à cinétique chimique prédominante. A l'inverse FREEMAN et SKRIVAN [4] tendent à montrer que la réaction est essentiellement régie par la diffusion progressive du méthane dans le jet de plasma.

Sur le plan théorique, une recherche bibliographique des données fondamentales thermodynamiques sur la formation de l'acétylène aux températures supérieures à 2000°K a permis de rassembler un certain nombre de résultats de calcul d'équilibres des systèmes carbone-hydrogène à haute température (2000 - 5000°K). Toutefois, l'analyse de ces données fait apparaître une extrême diversité des hypothèses postulées par les auteurs quant au nombre et à la nature des espèces présentes dans le système en équilibre. De plus ces calculs ne sont effectués que pour des combinaisons en nombre discret des paramètres température, pression, composition, et ils se limitent à la donnée des compositions physico-chimiques du système en équilibre, à l'exclusion des données énergétiques et volumiques relatives à l'enthalpie et à la molarité.

Enfin les données fondamentales bibliographiques concernant la cinétique chimique de la formation de l'acétylène sont limitées aux températures inférieures à 2500°K au maximum. Les constantes de vitesse de décomposition thermique des hydrocarbures méthane, éthane, éthylène, acétylène ont été déterminées ces dernières années par la méthode du tube à choc dans la gamme des températures comprises entre 1500 et 2500°K.

2 - DONNEES THERMODYNAMIQUES

Fondés sur les principes de la thermodynamique, les calculs d'équilibres permettent théoriquement de prédéterminer les conditions favorables à la formation de l'acétylène dans les systèmes hydrocarbonés en équilibre aux températures supérieures à 2000°K.

Cependant la notion de «pseudo-équilibres» doit être introduite. En effet, pour un groupe de valeurs des paramètres température, pression, composition du système chimique envisagé, il existe une multiplicité d'équilibres ou plus exactement de «pseudo-équilibres», définis chacun par la donnée supplémentaire des espèces constituant le système à l'équilibre : à chaque choix concernant les espèces envisagées comme présentes à l'équilibre correspond un «pseudo-équilibre».

Les pseudo-équilibres peuvent se classer sur la base de leur stabilité, définie et mesurée par la valeur de leur entropie ou de leur enthalpie libre dans le cas des évolutions isobares. Pratiquement le choix des espèces considérées comme devant constituer le pseudo-équilibre, doit être adapté aux conditions expérimentales en se fondant sur des considérations cinétiques liées aux conditions opératoires (nature des constituants initiaux, hydrocarbure ou carbone et hydrogène, température, temps de réaction, etc...).

Compte tenu de la complexité des calculs d'un pseudo-équilibre lorsque le nombre des constituants de ce dernier est élevé, un programme général de calcul mécanographique des équilibres physico-chimiques - fondé sur «la méthode dite aux atomes» pour rendre le calcul systématique et général - a été élaboré à cet effet.

Les constantes thermochimiques des différentes espèces considérées (chaleurs spécifiques, chaleurs de formation, constantes d'équilibre de formation) ont été déterminées aux températures supérieures à 2000°K selon les lois de la thermodynamique statistique à partir de données spectroscopiques bibliographiques.

Les résultats de calcul (composition, enthalpie, molarité) des pseudo-équilibres caractéristiques sont donnés dans le cas des *systèmes carbone-hydrogène*. L'analyse systématique de l'influence des différents paramètres (températures, pression, composition, nature de l'équilibre) fait apparaître que le type de pseudo-équilibre considéré, c'est-à-dire le choix des espèces constituant le système en pseudo-équilibre, est le facteur déterminant quant à la formation de l'acétylène. En particulier la condensation éventuelle du carbone n'est pas favorable à une formation abondante d'acétylène.

Les calculs de pseudo-équilibre appliqués au cas des *systèmes carbone-hydrogène-oxygène* font apparaître que seuls les pseudo-équilibres les plus instables donnent lieu à formation d'acétylène en quantité appréciable.

En vue de permettre une confrontation des résultats thermiques et expérimentaux, la *composition des produits du pseudo-équilibre à haute température après refroidissement rapide* - ou « trempe » - jusqu'à la température ambiante est déterminée moyennant certaines hypothèses concernant les réactions secondaires intervenant au cours de la trempe (« figeage » de certaines réactions).

3 - DONNEES CINETIQUES

Complétant les données de la thermodynamique, une étude cinétique fondée sur le postulat de la validité de l'extrapolation des données cinétiques bibliographiques aux températures supérieures à 2000°K, fournit des éléments prévisionnels concernant la formation de l'acétylène au cours des pyrolyses d'hydrocarbures à ces températures.

Ces résultats de calculs font apparaître l'intérêt des *pyrolyses isothermes* à haute température quant à la conversion des hydrocarbures en acétylène; les rendements de conversion sont améliorés dans la mesure où les dispositifs expérimentaux mis en oeuvre permettent de contrôler des temps de réaction très nettement inférieurs au millième de seconde.

Par ailleurs, fondés sur une méthode de calcul de « pas à pas » et sur l'emploi de diagrammes thermodynamiques, les résultats de calculs des *pyrolyses adiabatiques* à température évolutive montrent tout l'intérêt de ces dernières par suite de la prolongation, au-delà du millième de seconde, de l'intervalle de temps favorable à la formation de l'acétylène.

4 - DONNEES EXPERIMENTALES

Compte tenu des résultats prévisionnels théoriques fondés sur la thermodynamique et la cinétique chimique, l'étude expérimentale procède à l'examen de la possibilité et des processus de formation de l'acétylène par pyrolyse des hydrocarbures méthane, éthane, éthylène au moyen d'un générateur de plasma.

Pour cette étude nous avons mis au point un dispositif expérimental comprenant un *générateur de plasma* d'argon, muni d'un dispositif d'injection d'hydrocarbure, une prise d'analyse de gaz résistant aux températures et flux calorifiques très élevés et une méthode d'analyse chromatographique des produits de réaction.

L'analyse des résultats est rendue difficile par la complexité et la méconnaissance des conditions expérimentales exactes. En effet, la température du jet de plasma n'est pas uniforme et varie de 15000°K environ au centre du jet jusqu'à 300°K à la périphérie [39]. De la même manière la concentration de l'hydrocarbure dans le jet de plasma n'est pas uniforme et décroît de la périphérie vers l'axe de l'écoulement. Il en résulte que chaque molécule de l'hydrocarbure subit un cycle thermique propre qui ne saurait en aucun cas être décelé par une analyse chimique de l'ensemble. Seules les conditions «hors tout» entre l'entrée et la sortie, peuvent être connues avec précision.

La formation de l'acétylène est obtenue par injection de méthane, d'éthane ou d'éthylène dans un jet de plasma d'argon.

Dans tous les cas quelles que soient les conditions de température et de pression partielle, la confrontation des résultats expérimentaux et théoriques fait apparaître que l'hypothèse, émise par certains auteurs [7], [8], [19], concernant l'établissement d'un état d'équilibre ou de pseudo-équilibre dans les produits de pyrolyse, n'est pas vérifiée.

On a étudié la stabilité respective des différents hydrocarbures dans des conditions expérimentales identiques; dans l'ordre de stabilité croissante se placent l'éthane, l'éthylène, le méthane et l'acétylène.

Des *constantes de vitesse apparentes*, des *facteurs de fréquence apparents*, des *énergies d'activation apparentes*, tous relatifs au dispositif expérimental utilisé, ont été déterminés pour le méthane, l'éthane, l'éthylène et l'acétylène.

L'hypothèse émise par ANDERSON et CASE [2] de l'instantanéité ou quasi-instantanéité du mélange entre le jet de plasma et l'hydrocarbure n'est pas vérifiée, les résultats expérimentaux montrent que le mélange s'effectue progressivement selon une loi exponentielle de l'espace ou du temps.

Compte tenu de ce dernier résultat on propose un *modèle réactionnel* fondé sur un écoulement monodimensionnel subdivisé en deux zones thermiques seulement pour clarifier l'exposé. Dans le cas général ce modèle conduit à des équations de distribution des concentrations apparentées à celles des distributions de température.

Ce modèle tenant compte simultanément des phénomènes de diffusion et de cinétique chimique généralise les modèles proposés jusqu'ici par ANDERSON et CASE [2] (modèle cinétique) et par FREEMAN et SKRIVAN [4] (modèle diffusionnel). Il permet d'interpréter sinon quantitativement du moins qualitativement les résultats expérimentaux, et fait apparaître la complexité des phénomènes intervenant au cours de la pyrolyse des hydrocarbures dans un générateur de plasma. Ces phénomènes masquent en définitive le rôle de la cinétique chimique et rendent extrêmement difficile l'emploi des générateurs de plasma comme appareil d'étude de la cinétique des décompositions thermiques des hydrocarbures et plus généralement de toute cinétique chimique aux très hautes températures.

Ne dépendant que des conditions initiales et finales, les « bilans » de molécules et d'atomes, sous la forme de *taux de décomposition* et de *rendement de conversion des hydrocarbures*, sont établis avec précision, mais ne sont évidemment valables que pour des conditions opératoires données. Des rendements de conversion de méthane en acétylène de plus de 95 % ont été obtenus dans nos conditions expérimentales.

Enfin, fondés sur des considérations énergétiques et d'équilibre, deux *diagrammes thermodynamiques* sont proposés; ils permettent d'étudier et de rechercher les conditions de fonctionnement énergétiquement optimales pour la conversion des hydrocarbures en acétylène par pyrolyse au moyen d'un générateur de plasma.

*
* *

En conclusion les études théoriques précédentes ont permis de préciser les conditions de formation de l'acétylène aux températures supérieures à 2000°K soit dans des systèmes hydrocarbonés en équilibre, soit comme intermédiaire dans la pyrolyse des hydrocarbures.

En dépit de la complexité des phénomènes thermiques, cinétiques, diffusionnels s'y développant, l'étude expérimentale a montré néanmoins l'intérêt pratique, éventuellement industriel, des générateurs de plasma comme réacteur chimique à haute température.

Enfin il convient de noter que les méthodes d'étude théorique (programme de calcul mécanographique des équilibres physico-chimiques) et de recherche expérimentale (réacteur à générateur de plasma) mises en place, sont généralisables à l'étude d'autres réactions chimiques à haute température, et particulièrement les réactions endothermiques en phase homogène gazeuse ou hétérogène mixte gaz-solide, qu'elles soient de synthèse ou de dissociation (1).

(1) Nous avons ainsi étudié, d'une part les synthèses des oxydes d'azote, de l'acide cyanhydrique, du cyanogène, de l'ozone, du peroxyde d'hydrogène et d'autre part les réductions des oxydes de tungstène et de molybdène (non publié).

B I B L I O G R A P H I E

- [1] R.F. BADDOUR - J.M. IWASYK - *Reactions between elemental carbon and hydrogen at temperatures above 2800° K - Indus. Eng. Chem. (Process Design Development) - Vol. 1, N° 3, p. 169-176 (1962).*
- [2] J.E. ANDERSON - L.K. CASE - *An analytical approach to plasma torch chemistry - Indus. Eng. Chem. (Process Design Development) - Vol. 1, N° 3, p. 161-165 (1962).*
- [3] M.P. FREEMAN - J.F. SKRIVAN - *Plasma jet ... New chemical Processing Tool - Hydrocarbon Processing and Petroleum Refiner - Vol. 41, N° 8, p. 124-128 (1962).*
- [4] M.P. FREEMAN - J.F. SKRIVAN - *Rate Studies of the decomposition of ammonia and methane in a plasma jet - A.I. Ch. E. journal, 8, N° 5, p. 450-454 (1962).*
- [5] H.M. HULBURT - M.P. FREEMAN - *Chemical reactions in the plasma jet - Trans. New-York Acad. Sci., 25, N° 7, p. 770-786 (1963).*
- [6] H.W. LEUTNER - C.S. STOKES - *Producing acetylene in a Plasma jet - Chem. Eng. Chemistry - Vol. 53, N° 5, p. 341-432 (1961).*
- [7] R.F. BADDOUR - J.L. BLANCHET - *Reactions of carbon vapour with hydrogen and with methane in a high intensity arc. - Indus. Eng. Chem. - (Process Design and Development) - Vol. 3, N° 3, p. 258-266 (1964).*
- [8] BLANCHET J.L. - « *Reactions of Carbon vapour with hydrogen and with methane in a high intensity arc* » - *Sc. D. Thesis in chemical engineering, Mass. Inst. Technology, Cambridge, Mass (1963).*
- [9] IWASYK J.M. - « *The Carbon-Hydrogen system at temperature above 2500° C* » - *Sc. D. Thesis in chemical engineering, Mass. Inst. Technology, Cambridge, Mass (1960).*
- [10] GOMI S. - « *Direct synthesis of C_2H_2 from $C + H_2$* » - *S.M. Thesis in chemical engineering, Mass Inst. Technology, Cambridge, Mass. (1958).*
- [11] H. KROEPELIN - E. WINTER - *Equilibria in $C + H_2$ and $C + 2H_2$ systems at temperatures between 1000° K and 6000° K - Thermodynamic and Transport Properties of Gases, liquids and solids - Mc. Graw Hill - New-York, p. 438-452 (1959).*
- [12] H. KROEPELIN - *Calculation of equilibria of hydrocarbons heated to high temperatures, intensely heated air, and temperature measurements in electric arcs - Combustion and Propulsion - Fifth AGARD Colloquium - Braunschweig Avril 9-13 (1962).*
- [13] G. GLOCKLER - *The heat of sublimation of Graphite and the composition of Carbon Vapour - Journal of Chemical Physics - Vol. 22, N° 2, p. 159-161 (1954).*

- [14] J. DROWART - R.P. BURNS - G. de MARIA - M.G. INGRAM - *Mass spectrometric study of carbon vapour* - *J. Chem. Phys.* 31, p. 1131-1132 (1959).
- [15] G. RIBAUD - *Constantes thermodynamiques des gaz aux températures élevées* - *Publications Scientifiques et Techniques du Ministère de l'Air* - N° 266 a (1961).
- [16] G. RIBAUD - N. MANSON - *Equilibres physico-chimiques et données thermodynamiques des mélanges gazeux aux températures élevées* - *Publications Scientifiques et Techniques du Ministère de l'Air* - N° 294 (1954).
- [17] R.E. DUFF - S.H. BAUER - *Equilibrium composition of the C/H system at elevated temperatures* - *Office of Technical Services L.A. 2556* - Sept. 18 (1961).
- [18] M.N. PLOOSTER - T. REED - *Carbon-hydrogen-acetylene equilibrium at high temperature* - *Journal of Chemical Physics* - Vol. 31, N° 1, p. 66-72 (1959).
- [19] C.W. MARYNOWSKI - R.C. PHILLIPS - J.R. PHILLIPS - N.K. HIESTER - *Thermodynamics of selected chemical systems potentially applicable to plasma jet synthesis* - *Ind. Eng. Chem. Fundamentals* - Vol. 1, N° 1, p. 52-61 (1962).
- [20] H. MAURAS - *Tables pour le calcul direct des constantes d'équilibre des systèmes chimiques aux hautes températures* - *Masson* (1959).
- [21] S.A. MILLER - *Acetylene - its properties, manufacture and uses* - *E. BENN. Ltd London* (1965).
- [22] P. LEPRINCE - *L'acétylène - Données Fondamentales* - *Revue de l'Institut Français du Pétrole XIX* N° 5, p. 613-626 (1964).
- [23] G. EGLOFF - *The reactions of pure hydrocarbons* - *Reinhold*. (1937).
- [24] T. KUNUGI - T. TAMURA - T. NAITO - *New acetylene process uses hydrogen dilution* - *Chem. Eng. Progress* - Vol. 57, N° 11, p. 43-49 (1961).
- [25] P.J. LEROUX - P.M. MATHIEU - *Kinetics of the pyrolysis of methane to acetylene* - *Chem. Eng. Progr.* - Vol. 57, N° 11, p. 54-59 (1961).
- [26] R.F.R. COEKELBERGS et M.P. MATHIEU - *Quelques aspects cinétiques de la pyrolyse du méthane* - *Génie chimique* - Vol. 89, N° 6, p. 183-193 (1963).
- [27] H.B. PALMER - F.L. DORMISH - *The kinetics of decomposition of acetylene in the 1500°K region* - *J. Phys. Chem.* - Vol. 68, N° 6, p. 1553-1560 (1964).
- [28] L.S. KASSEL - *J. Am. Chem. Soc.* 54 3949 - 61 (1932).
- [29] L. KRAMER - J. HAPPEL - *Chemistry of Petroleum Hydrocarbons* - Vol. 2, p. 71, *Reinhold* (1955).
- [30] G.B. SKINNER, E.M. SOKOLOSKI - *Phys. Chem.* 64, 1068 (1960).
- [31] C.F. ATEN - E.F. GREENE - *Disc. Farad. Soc.* 22 162 (1956).
- [32] E.F. GREENE - R.L. TAYLOR - W.L. PATTERSON - *J. Phys. Chem.* 62 - p. 238, (1958).

- [33] J.N. BRADLEY - G.B. KISTIAKOWSKI - *J. Chem. Physics.* 35 264 (1961).
 - [34] SKINNER - BALL - *J. Phys. Chem.* 64 1025 19 (1960).
 - [35] HEPP - SPESSARD - RANDALL - *Ind. Eng. Chem.* 41 2531 (1949).
 - [36] CULLIS and FRANKLIN - *Proc. Roy. Soc. A* 280 (1964).
 - [37] VOLOKHONOVICH et al. D - *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 146-387 (1962).
 - [38] R.J. HEASTON - *Investigation of methane and methane-steam reactions in an argon arc plasma - These Ohio State University* (1964).
 - [39] E. FABRE - « *Contribution à l'étude des propriétés optiques et électriques des plasmas d'arc dans les gaz rares* » - *Thèse de Doctorat ès-Sciences Université de Paris* (1963).
 - [40] F. DENNERY - *Caractéristiques électromagnétiques des colonnes d'arc - Rev. Hautes temp. et Réfract.* t.2, pp. 277-294 (1964).
 - [41] F. DENNERY - *Les développements actuels de la physique des arcs - Souc. et Techn. Connexes - Vol. 19, N° 7/8 - pp. 269-277* (1965).
 - [42] G. MONDAIN-MONVAL - « *Plasma et Energie* » - 3ème colloque Nat. du C.N.R.S. sur la Chimie des Hautes températures « *Les chalumeaux et fours à plasma et leurs applications* » - Paris (1962) - Ed. CNRS (1963).
 - [43] G. MONDAIN-MONVAL - *Contribution à la recherche de Centrales Magneto-Hydro-Dynamique optimales - Symp. Internat. sur la production M.H.D. ENEA - INSTN Juillet* (1964).
 - [44] G. MONDAIN-MONVAL - « *Thermodynamique et Combustion* » - *Rev. Gén. de Thermique - Vol. IV - N° 41, pp 528-533* (1965).
-

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

« *Diagnostic des plasmas d'arc* »

Vu et approuvé :

Paris, le 25 Février 1966

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY

Vu et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie
de Paris,

Jean ROCHE

